Untersuchungen an ternären Uran(V)oxiden

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
SIBYLLE KEMMLER
aus Leipzig

7263

1962

Untersuchungen an ternären Uran(V)oxiden

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
SIBYLLE KEMMLER
aus Leipzig

1962

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 1962

Dekan: Professor Dr. Karl Gottlieb G r e l l

1. Berichterstatter: Professor Dr. Walter R ü d o r f f

2. Berichterstatter: Dozent Dr. Werner B u e s

Fotodruck P R Ä Z I S · Tübingen

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Walter R ü d o r f f ,

der mir Thema und Anleitung gab, möchte ich hierfür und für die stetige Anteilnahme und wohlwollende Förderung während der Arbeit an dieser Stelle aufrichtig danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549608_0016

Inhaltsübersicht

Seite

Einleitung 9

Bisherige Untersuchungen über Uran(V)-Verbindungen . . . 1o
Ternäre Uran(V)oxide 1o
a) Magnesium-Uran(V)oxide. 11
b) Weitere Erdalkali-Uran(V)oxide. 14
c) Alkali-Uran(V)oxide 15

I. Darstellung und Struktur der ternären Uran(V)oxide. 16

A. Alkali-Uran(V)oxide. 16

1. Lithiumverbindungen 16
a) $LiUO_3$. 16
b) $o,5Li_2O.U_2O_5$ 18
c) Ein Lithium-Uran(V)oxid mit trigonaler U_3O_8-Struktur. 25

2. Natrium- und Kaliumverbindungen 3o

. Erdalkali-Uran(V)oxide 35

1. Magnesiumverbindungen 35
a) $MgO.U_2O_5$ 35
b) Versuche zur Darstellung MgO-armer Uran(V)-Doppeloxide. 37
c) Versuche zur Darstellung MgO-reicher Uran(V)-Doppeloxide. 38
d) Diskussion der Ergebnisse im System MgO - U_2O_5. 39

2. Calcium-, Strontium- und Barium-Uran(V)oxide. 4o

Seite

C. Zink-,Cadmium- und Quecksilber-Uran(V)oxide. . . 41

1. Zinkuran(V)oxide. 41
2. Cadmium-Uran(V)oxide. 42

a) $CdO.U_2O_5$ 42
b) $2CdO.U_2O_5$. 44
c) Versuche zur Darstellung CdO-armer Uran(V)-Doppeloxide. 46

3. Quecksilber-Uran(V)oxide. 47

D. Blei(II)-Uran(V)oxide. 47

1. $PbO.U_2O_5$. 47
2. $2PbO.U_2O_5$ 47

II. Versuche zur Mischkristallbildung zwischen Uran(V)-Doppeloxiden und Niob(V)- und Tantal(V)-Doppeloxiden 53

III. Diskussion und Vergleich der Strukturen von Uran(V)-, Niob(V)- und Tantal(V)-Doppeloxiden 61

1. Verbindungen $Me^{+}B^{5+}O_3$ mit Perowskitstruktur 61
Die rhomboedrische Perowskitstruktur. 64
2. Verbindungen mit Fluorit- und Pyrochlorstruktur. 67

a) Fluoritstruktur. 67
b) Pyrochlorstruktur. 69
c) Strukturen der Verbindungen $Me_2O.B_2O_5$, $MeO.B_2O_5$ und $2MeO.B_2O_5$ 73
d) Alkaliverbindungen 76
e) Verbindungen mit den Elementen der 2.Gruppe 77
f) Bleiverbindungen 79

IV. Magnetische Untersuchungen an ternären Uran(V)oxiden 83

1. Ergebnisse der magnetischen Messungen 83
Alkaliuran(V)oxide. 84
Doppeloxide $Me^{II}O-U_2O_5$. 90

Seite

2. Diskussion der Ergebnisse und Elektronenkonfiguration des U^{5+} 94
3. Vergleich der berechneten magnetischen Momente mit den gefundenen Werten 96
4. Einfluss der Koordinationszahl auf den Magnetismus des U^{5+}-Ions. 101

A. Temperaturunabhängiger Paramagnetismus 103
B. Curie-Konstante C. 104
C. Theoretische Berechnung der Suszeptibilität für $5f^1$. 106

5. Zur Konstitution des Triuran-oktoxids 108

V. Experimenteller Teil. 111

A. Darstellung und Analyse der Verbindungen 111
1. Analysenmethoden. 111
a) Gesamturanbestimmung 111
b) Bestimmung der Oxydationsstufe 111
c) Magnesiumbestimmung. 111
d) Cadmiumbestimmung. 112
e) Bleibestimmung 112
2. Darstellung der Ausgangsverbindungen. 112
3. Darstellung und Analyse der ternären Uran(V)oxide. 113
4. Dichtebestimmungen. 122

B. Magnetische Messungen. 124

1. Messmethode und Durchführung der Messungen. . 124
2. Auswertung der Messergebnisse 124

Einleitung

Uran tritt in den Oxydationsstufen +2 bis +6 auf. Während die Chemie der drei-, vier- und sechswertigen Uranverbindungen weitgehend erforscht ist[1], sind bisher nur verhältnismäßig wenige Verbindungen mit Uran in der Oxydationsstufe +5 bekannt.

Die Darstellung neuer Uran(V)-Verbindungen und die Untersuchung ihrer Eigenschaften ist nicht nur für die präparative anorganische Chemie von Bedeutung, sondern beansprucht auch Interesse in Hinblick auf die Frage nach der Elektronenkonfiguration des Uran(V)-Ions.

Während es heute als weitgehend gesichert gilt, daß U^{3+} und U^{4+} die Elektronenkonfiguration $5f^3$ bzw. $5f^2$ haben [2)3)4)], ist noch ungeklärt, ob das eine Elektron des U^{5+}-Ions als 5f- oder 6d-Elektron vorliegt. Die mit U^{5+} isoelektronischen Ionen Pa^{4+} und Np^{6+} haben die Konfiguration $5f^1$ [5)6)7)8)9)], für Th^{3+} ist dagegen die Konfiguration $6d^1$ wahrscheinlicher [1)], so daß für U^{5+} durchaus beide Möglichkeiten zu diskutieren sind. Eine Klärung dieser Frage könnte durch spektroskopische und magnetische Messungen erfolgen.

Spektroskopische Untersuchungen an Uran(V)-Verbindungen liegen bisher nicht vor. Bekannt ist nur, daß das UO_2^+-Ion im Bereich zwischen 3600 und 10000 Å nicht absorbiert, erst unterhalb von 3600 Å setzt starke Absorption ein [10)]. Die von R ü d o r f f, L e u t n e r und M e n z e r [11)12)13)14)] an den Alkali-Uran(V)oxiden, UCl_5, $UCl_5.SOCl_2$ und Na_3UF_8 durchgeführten magnetischen Messungen konnten noch keine Entscheidung über die Elektronenkonfiguration des U^{5+}-Ions erbringen.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, die von H.L e u t n e r im hiesigen Institut begonnenen Untersuchungen über Uran(V)-Verbindungen durch Darstellung weiterer ternärer Verbindungen fortzusetzen und dabei auch die magnetischen Eigenschaften des U^{5+}-Ions in den Doppeloxiden in Abhängigkeit von der Struktur bzw. der Koordinationszahl der Verbindungen zu erforschen.

Bisherige Untersuchungen über Uran(V)-Verbindungen

In wässriger Lösung tritt fünfwertiges Uran als UO_2^+-Ion intermediär bei der Reduktion von Uran(VI)-Verbindungen auf. Es ist aber nur in einem sehr engen pH-Bereich 2,5 - 3 kurze Zeit stabil und disproportioniert leicht in U^{4+} und UO_2^{2+} [15)16)]. Von den kristallisierten Uran(V)-Verbindungen sind die Halogenide UF_5, UCl_5 und UBr_5 zu erwähnen, weiterhin einige Komplexverbindungen wie $UCl_5.SOCl_2$ und Na_3UF_8 und die in neuerer Zeit entdeckten Uran(V)-Alkoxide. Alle diese Verbindungen sind nicht beständig -z.T. neigen sie zur Disproportionierung- und werden durch Wasser zersetzt.

Die Existenz eines Uranpentoxids, U_2O_5, ist noch umstritten[17)]. Jedenfalls entsteht es weder durch Symproportionierung von UO_2 mit UO_3 noch durch thermischen Abbau von UO_3 bzw. U_3O_8. Dagegen sind schon länger ternäre Uran(V)oxide bekannt, die wesentlich beständiger sind.

Ternäre Uran(V)oxide

Die ersten ternären Uran(V)oxide wurden von H o e k s t r a und K a t z [18)] durch thermischen Abbau von Magnesium-, Calcium- und Strontiumdiuranaten, MeU_2O_7 [x)], erhalten. Als Endprodukte des Abbaus bei 1loo°C traten in den drei Systemen Fluoritphasen auf, deren Homogenitätsbereich die stöchiometrische Verbindung $MeO.U_2O_5 = MeU_2O_6$ einschloss. Besonders eingehend untersucht ist in der Folgezeit das System Magnesium - Uran - Sauerstoff.

---

x) Ein Magnesiumdiuranat MgU_2O_7 existiert nicht. Präparate dieser Zusammensetzung, durch Erhitzen von $1MgO$ und $2UO_3$ dargestellt, bestehen aus einem äquimolekularen Gemisch von Mono- und Triuranat, $MgUO_4 + MgU_3O_{10}$ [18)19)]. Wenn im Folgenden von "Magnesiumdiuranat" gesprochen wird, so ist dieses Gemenge damit gemeint.

a) Magnesium-Uran(V)oxide

Die Phasengrenze der durch Abbau von "Magnesiumdiuranat" erhaltenen Fluoritphase erstreckt sich nach H o e k s t r a und K a t z von $MgO.U_2O_{5,03}$ bis etwa $MgO.U_2O_{4,87}$. In einer jüngst erschienenen Veröffentlichung gibt H o e k s t r a [20], ohne Mitteilung der experimentellen Bedingungen an, daß die Fluoritphase auch bei Variation des Mg:U-Verhältnisses im Bereich von 1:1 bis 1:3, nämlich zwischen $MgO.0,5U_2O_5$ (= $MgUO_{3,5}$) und $MgO.1,5U_2O_5$ (= $MgU_3O_{8,5}$) erhalten bleiben soll.

Kurze Zeit nach der ersten Veröffentlichung von Hoekstra erschien eine Arbeit von A n d e r s o n und J o h n s o n [21], die sich mit der Löslichkeit von MgO in UO_2 beschäftigt. Nach diesen Autoren kann UO_2 unter Erhalt der Fluoritphase bis zu 0,3 Mol MgO auf 1 Mol UO_2 lösen, jedoch nur, wenn gleichzeitig Sauerstoff gebunden wird. A n d e r s o n und J o h n s o n nehmen nun an, daß eine Substitutionsphase vorliegt, bei der der Ersatz von U^{4+} durch Mg^{2+} mit dem Uebergang weiterer U^{4+}-Ionen in eine höhere Oxydationsstufe -U^{5+} oder U^{6+}- gekoppelt ist.

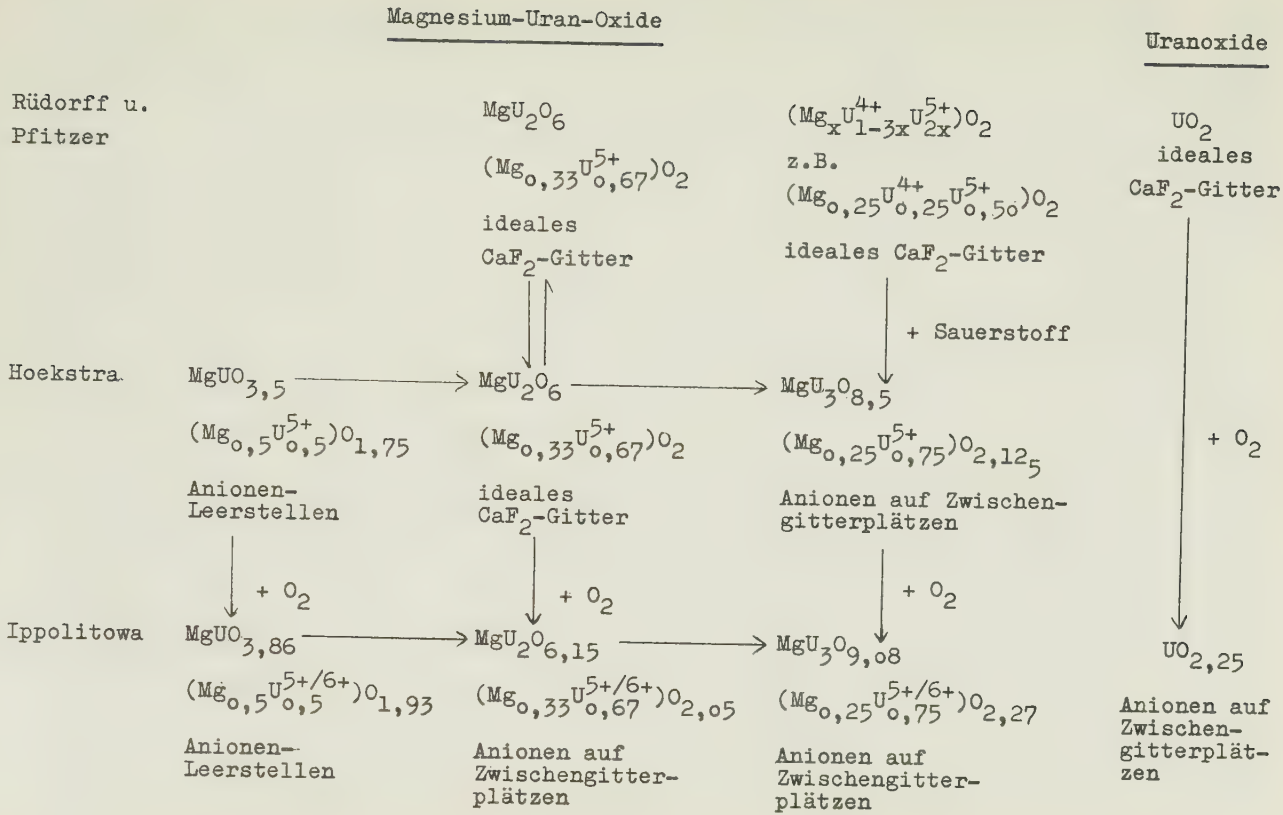
Das Auftreten einer Fluoritphase mit einem sehr großen Homogenitätsbereich beobachteten schließlich auch R ü d o r f f und P f i t z e r [19)22)] gelegentlich der Untersuchung der Reduktion und des Abbaus von Magnesiumuranat(VI), $MgUO_4$. Nach Herauslösen des beim Abbau bzw. bei der Reduktion entstandenen freien MgO mit Ammonchloridlösung hinterblieb eine homogene Fluoritphase, deren Zusammensetzung sich durch die Formel $(Mg_x^{2+}U_{1-3x}^{4+}U_{2x}^{5+})O_2$ wiedergeben ließ, wobei x je nach der Reaktionstemperatur des Abbaus bzw. der Reduktion zwischen 0 (= UO_2) und 0,33 (= MgU_2O_6) liegt. Der Ersatz eines U^{4+}- durch ein Mg^{2+}-Ion ist also mit dem gleichzeitigen Uebergang von zwei weiteren U^{4+}-Ionen in die Oxydationsstufe +5 verbunden. Bei einem Verhältnis Mg:U = 1:2 $(Mg_{0,33}U_{0,66})O_2$ = MgU_2O_6 liegt nur U^{5+} vor, ist das Verhältnis kleiner, so enthalten die Produkte U^{4+} neben U^{5+}.

In neuester Zeit haben I p p o l i t o w a und Mitarbeiter[23] durch Erhitzen von MgO mit U_3O_8 auf 1200°C homogene Produkte mit Fluoritstruktur erhalten, deren Zusammensetzung zwischen $MgO.0,5U_2O_{5,72}$ (= $MgUO_{3,86}$) und $MgO.1,5U_2O_{5,38}$ (= $MgU_3O_{9,08}$) lag.

Sie enthalten also wesentlich mehr Sauerstoff als die von H o e k s t r a und von R ü d o r f f und P f i t z e r untersuchten Doppeloxide, so daß neben fünfwertigem auch sechswertiges Uran vorliegen muß.

Eine Deutung dieser verschiedenen Befunde im System MgO - U_2O_5 ist möglich, wenn man von den Phasenverhältnissen im System Uran - Sauerstoff ausgeht. In dem im Fluoritgitter kristallisierenden UO_2 kann einerseits ein Teil der Plätze der Sauerstoffionen unbesetzt bleiben, zum anderen können aber auch zusätzliche Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätze (1/2 1/2 1/2) bis zu der Zusammensetzung $UO_{2,25}$ (= U_4O_9) eingebaut werden.

Versucht man die von H o e k s t r a , R ü d o r f f und I p p o l i t o w a gefundenen Zusammensetzungen auf dieser Grundlage zu deuten, so ergibt sich folgendes Schema:


Magnesium-Uran-Oxide
Uranoxide
Rüdorff u. Pfitzer
MgU_2O_6
$(Mg_{0,33}U^{5+}_{0,67})O_2$
ideales CaF_2-Gitter
$(Mg_xU^{4+}_{1-3x}U^{5+}_{2x})O_2$
z.B.
$(Mg_{0,25}U^{4+}_{0,25}U^{5+}_{0,50})O_2$
ideales CaF_2-Gitter
UO_2
ideales CaF_2-Gitter
+ Sauerstoff
Hoekstra
$MgUO_{3,5}$
$(Mg_{0,5}U^{5+}_{0,5})O_{1,75}$
Anionen-Leerstellen
MgU_2O_6
$(Mg_{0,33}U^{5+}_{0,67})O_2$
ideales CaF_2-Gitter
$MgU_3O_{8,5}$
$(Mg_{0,25}U^{5+}_{0,75})O_{2,12_5}$
Anionen auf Zwischengitterplätzen
+ O_2
+ O_2
+ O_2
Ippolitowa
$MgUO_{3,86}$
$(Mg_{0,5}U^{5+/6+}_{0,5})O_{1,93}$
Anionen-Leerstellen
$MgU_2O_{6,15}$
$(Mg_{0,33}U^{5+/6+}_{0,67})O_{2,05}$
Anionen auf Zwischengitterplätzen
$MgU_3O_{9,08}$
$(Mg_{0,25}U^{5+/6+}_{0,75})O_{2,27}$
Anionen auf Zwischengitterplätzen
$UO_{2,25}$
Anionen auf Zwischengitterplätzen

Der von H o e k s t r a und K a t z untersuchte Bereich enthält ausschließlich U^{5+}, entweder mit Sauerstoffleerstellen oder mit O^{2-}-Ionen auf Zwischengitterplätzen; die von R ü d o r f f und P f i t z e r beschriebene Phase kristallisiert im idealen Fluoritgitter und enthält, abgesehen von den Phasengrenzen (UO_2 und MgU_2O_6), U^{4+} neben U^{5+}, während in den von I p p o l i t o w a erhaltenen Produkten U^{5+} neben U^{6+} vorliegt.

b) Weitere Erdalkali-Uran(V)oxide

Die Erdalkali-Uran(V)oxide zeigen in der Reihe $MgO.U_2O_5 \rightarrow BaO.U_2O_5$ eine abnehmende Stabilität; $BaO.U_2O_5$, das erst durch Erhöhung der Abbautemperatur auf 1200°C erhalten werden konnte [20], und in geringerem Maße $SrO.U_2O_5$ neigen zur Oxydation und sind bisweilen an der Luft pyrophor[18].

S c h o l d e r und B r i x n e r [24] beschrieben ein olivgrünes $BaO.U_2O_5$, das sie durch Symproportionierung eines äquimolekularen Gemisches von $BaUO_3$ und UO_3 im Stickstoffstrom bei 550°C erhalten hatten. Ungewöhnlich ist die grüne Farbe dieser Verbindung, weil die von den anderen Autoren beschriebenen Erdalkali-Uran-(V)-oxide dunkelgrau bis schwarz gefärbt sind, so daß es zweifelhaft erscheint, ob es sich bei dem grünen Produkt um ein einheitliches Barium-Uran(V)oxid handelt.

Auch P f i t z e r [19)22] erhielt bei der Reduktion von Calcium-Strontium- und Barium-Uranaten(VI) Fluoritphasen, ihre Zusammensetzung konnte aber nicht ermittelt werden, da es nicht gelang, sie vom beigemischten freien Erdalkalioxid zu befreien. In der Reihe der Erdalkaliverbindungen ist somit, nachdem von Magnesium, Calcium, Strontium und Barium ternäre Uran(V)oxide bekannt sind, als einziges das Beryllium-Uran(V)oxid unbekannt.

Ternäre Uran(V)oxide von Metalloxiden mit anderen zweiwertigen Metallionen, wie Zn^{2+} und Ni^{2+}, konnten nicht erhalten werden[13]. Allein aus einer, während der Durchführung dieser Arbeit erschienenen Veröffentlichung von I p p o l i t o w a [23] ergaben sich Anhaltspunkte für die Existenz von Cadmium-Uran(V)oxiden.

c) Alkali-Uran(V)oxide

L e u t n e r [11)13)] fand eine neue Klasse von ternären Uran(V)oxiden: die Alkali-Uran(V)oxide $NaUO_3$, KUO_3 und $RbUO_3$, die er durch Symproportionierung von Alkaliuranat(VI) mit UO_2 nach $MeUO_4 + UO_2 \longrightarrow 2\ MeUO_3$ erhielt. Die drei braun gefärbten Verbindungen kristallisieren im Perowskitgitter, KUO_3 und $RbUO_3$ haben ein ideal kubisches, $NaUO_3$ ein rhombisch deformiertes Gitter. Eine entsprechende Cäsium-Verbindung, $CsUO_3$, konnte nicht erhalten werden, dagegen gelang es ein Lithium-Uran(V)oxid der Zusammensetzung $LiUO_3$ darzustellen, dessen Kristallstruktur aber nicht aufgeklärt wurde.

S c h o l d e r [25)] erhielt in jüngster Zeit drei Alkalioxid-reichere Uran(V)-Doppeloxide, Li_3UO_4, Li_7UO_6 und Na_3UO_4. Während Li_3UO_4 und Na_3UO_4 braun gefärbt sind, ist Li_7UO_6 von zartgrüner Farbe. Auch über die Struktur dieser Verbindungen liegen keine Angaben vor.

I. Darstellung und Struktur ternärer Uran(V)oxide

A. Alkali-Uran(V)oxide

1. Lithiumverbindungen

a) $LiUO_3$

Zur Darstellung von $LiUO_3$ wurden, nach den Angaben von L e u t n e r [13], die gut gemischten Ausgangsprodukte Li_2UO_4 und UO_2 9o Stunden in einer evakuierten Quarzampulle bei 65o°C getempert. Die Oxydationsgradbestimmung des braunvioletten Reaktionsproduktes entsprach fünfwertigem Uran, es errechnete sich die Zusammensetzung $LiUO_{2,985}$.

Auf der Zählrohraufnahme dieses Präparates fehlten mehrere starke Interferenzen, die Leutner bei seinen Präparaten gefunden hatte. Mehrfach wiederholte Versuche führten zum gleichen Ergebnis, so daß angenommen werden muß, daß das von Leutner dargestellte $LiUO_3$ uneinheitlich war und wahrscheinlich aus einem Gemisch von zwei Verbindungen bestand. Diese Vermutung konnte durch die folgenden Untersuchungen bestätigt werden.

Die Zählrohraufnahmen des neuen Präparates ließ sich, in Analogie zu $LiNbO_3$ [26] und $LiTaO_3$ [27], mit

$$a = 5{,}40_9 \text{ Å} \qquad c = 15{,}01_4 \text{ Å} \qquad (c/a = 2{,}76_3)$$

hexagonal indizieren.
Die Rhomboederbedingung ist erfüllt, die Gitterkonstanten der rhomboedrischen Zelle sind:

$$a = 5{,}9o_1 \text{ Å} \qquad \alpha = 54°36'$$

Tabelle 1

Röntgeninterferenzen von $LiUO_3$

hexagonale Zelle: a = 5,4o$_9$ Å
c = 15,o1$_4$ Å

rhomboedrische Zelle: a = 5,9o$_1$ Å
α = 54°36'

Zählrohraufnahme mit Cu_{K_α} - Strahlung

Intensität	ϑ	$\frac{\sin^2\vartheta}{\text{gef}}$	$\frac{\sin^2\vartheta}{\text{ber}}$	hkl_{hex}
sst	11,18	o,o376	o,o376	1o2
st-sst	15,26	o,o693	o,o693	o14
st	16,56	o,o812	o,o812	11o
ss	17,94	o,o949	o,o949	oo6
sss	18,91	o,1o5o	o,1o49	113
m	2o,17	o,1189	o.1188	o22
m	22,81	o,15o3	o,15o5	2o4
m-st	24,8o	o,1759	o,1761	116
s	26,24	o,1955	o,1958	1o8
m	26,57	o,2ooo	o,2ooo	212
m-s	28,76	o,2315	o,2317	124
s	29,59	o,2439	o,2436	o3o
ss	31,75	o,2769	o,277o	o28
ss	32,6o	o,29o3	o,29o8	o1.1o
ss	34,75	o,3248	o,3248	22o
ss	35,57	o,3384	o,3385	o36
s	36,75	o,358o	o,3582	218
s	37,o1	o,3624	o,3624	132
sss	37,55	o,3715	o,372o	2o.1o
ss	38,9o	o,394o	o,3941	314

Aufgrund der sehr ähnlichen Intensitätsverteilung und der gleichen Auslöschungsbedingungen gehört $LiUO_3$ wahrscheinlich zum gleichen Strukturtyp wie $LiNbO_3$ und $LiTaO_3$, die in einer rhomboedrisch deformierten Perowskitstruktur, Raumgruppe R3c - C_{3v}^6, kristallisieren [28)29)]. Allerdings ist für $LiUO_3$ aufgrund der Auslöschungsbedingungen auch der Ilmenit-Typ, Raumgruppe $R\bar{3}$ - C_{3i}^2 [26)], nicht auszuschließen (siehe S. 64).

Mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle berechnet sich die Dichte zu $d_{Rö} = 7{,}67_4$, gefunden: $d_{Pyk}^{22°} = 7{,}45_5$ g/cm³.

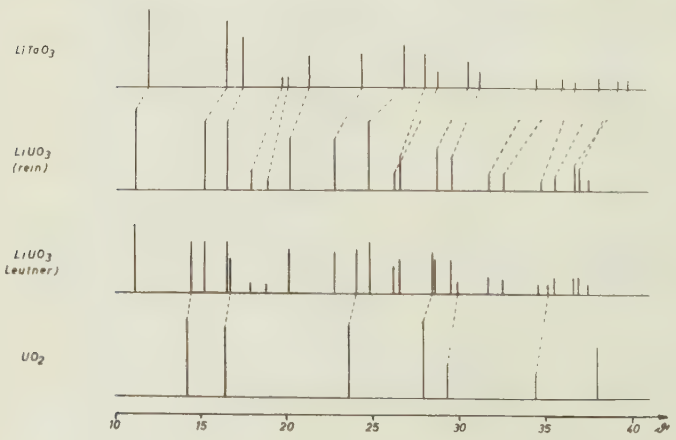
b) $0{,}5Li_2O \cdot U_2O_5$

Nachdem die Struktur des $LiUO_3$ bekannt war, konnte nun auch die linienreichere Zählrohraufnahme des von Leutner dargestellten "$LiUO_3$" indiziert werden. Faßte man alle Interferenzen, die nicht zum rhomboedrischen $LiUO_3$ gehörten, zusammen, so erhielt man eine der Aufnahme von UO_2 sehr ähnliche Linienfolge, die sich aber mit einer kleineren Gitterkonstanten, und zwar mit

$$a = 5{,}35_2 \text{ Å}$$

kubisch indizieren ließ. Die folgenden Untersuchungen zeigten, daß die Gitterkonstante verdoppelt werden muß.

Abb. 1



Vergleich der Strichdiagramme von $LiTaO_3$, $LiUO_3$ (rein), $LiUO_3$ (Leutner) und UO_2.

Da im System UO_2 - U_3O_8 nur zwei kubische Phasen, UO_2 mit $a = 5{,}47_0$ Å [30] und $UO_{2,25}$ mit $a = 5{,}44_1$ Å [30] auftreten, ist anzunehmen, daß es sich bei der kubisch kristallisierenden Verbindung um ein Li_2O-ärmeres Doppeloxid handelt. Es war aus $LiUO_3$ dadurch entstanden, daß sich ein Teil des Li_2O bei der Umsetzung verflüchtigt oder mit dem Quarz der Ampulle reagiert hatte. Zur Reindarstellung dieser Phase standen drei Methoden zur Verfügung:

1. Langes Tempern von $LiUO_3$ unter Luftabschluß.
2. Thermischer Abbau von $Li_2U_2O_7$.
3. Symproportionierung von UO_2 mit Lithiumuranaten(VI) verschiedenen Lithiumgehalts.

Die beiden ersten Methoden führten nie zu einheitlichen Produkten, so daß ausschließlich die dritte Darstellungsart Anwendung fand.

Als Ausgangsprodukte dienten Li_2UO_4, $Li_2U_2O_7$, $Li_2U_3O_{10}$ und UO_2. Durch Variation und Kombination der Lithiumuranat(VI)-Komponenten konnte der Li-Gehalt der Doppeloxide systematisch im Bereich zwischen den beiden Grenzverbindungen:

$$Li_2UO_4 + UO_2 \longrightarrow Li_{2,00}U_2O_{6,00} \quad (= Li_2O.U_2O_5)$$

$$Li_2U_3O_{10} + UO_2 \longrightarrow 3\ Li_{0,66}U_2O_{5,33} \quad (= 0{,}33Li_2O.U_2O_5)$$

variiert werden.

Die gut gemischten Komponenten wurden in evakuierten Quarzampullen 70 Stunden bei 800°C getempert. Von den fast schwarzen leicht gesinterten Reaktionsprodukten wurden jeweils Zählrohraufnahmen angefertigt.

Die Aufnahmen der Li_2O-reichen Produkte zeigten stets noch die $LiUO_3$-, die der Li_2O-armen stets schon die U_3O_8-Interferenzen, während die "kubischen" Reflexe unverändert bei den gleichen Winkelmarken auftraten. Das ist ein Kriterium dafür, daß das kubische Doppeloxid eine definierte Zusammensetzung besitzt. Diese ließ sich nun röntgenographisch zu

$$0{,}5Li_2O.U_2O_5 \quad \text{bis} \quad 0{,}45Li_2O.U_2O_5$$

ermitteln, da auf den Aufnahmen von $o,5Li_2O.U_2O_5$, $o,475Li_2O.U_2O_5$ und $o,45Li_2O.U_2O_5$ weder die $LiUO_3$- noch die U_3O_8-Interferenzen auftraten.

Auch analytisch war die Formel nicht genauer zu ermitteln, da nur eine Oxydationsgrad- und eine Uranbestimmung durchgeführt werden konnten. Auf eine Lithiumbestimmung mußte wegen des extremen Gewichtsunterschieds der Elemente Lithium und Uran -der Lithium-Gehalt der Verbindung beträgt nur 1,1%- verzichtet werden. Die angegebenen Formeln konnten deshalb nur aus der Zusammensetzung der Ausgangsverbindungen berechnet werden. Die Reaktionsprodukte dürften eher etwas weniger Li_2O enthalten, da davon beim Tempern kleine Anteile verdampfen können.

Als Beispiel seien die Analysen von zwei Li-Uran(V)oxiden angeführt:

Zusammensetzung	Oxydationsstufe		Urangehalt	
	ber.	gef.	ber.	gef.
$o,5\ Li_2O.U_2O_5$	$5,00_o$	5,o2	83,38 %	82,12 %
$o,42_8\ Li_2O.U_2O_5$	$5,00_o$	4,97	83,68 %	82,94 %

Man kann nun versuchen, die Formel des Li-Uran(V)oxids aus dem UO_2-Gitter herzuleiten, unter der Voraussetzung, daß die gleichen Ueberlegungen wie bei den Magnesium-Uran(V)oxiden gelten.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, läßt sich nach P f i t z e r [19)22)] die Formel MgU_2O_6 aus dem im idealen Fluoritgitter kristallisierenden UO_2 ableiten, wenn jeweils drei U^{4+}-Ionen durch ein Mg^{2+}- und zwei U^{5+}-Ionen ersetzt werden:

$$(Mg_x^{2+}\ U_{1-3x}^{4+}\ U_{2x}^{5+})\ O_2$$

Für x = o,33 haben alle Uranatome die Oxydationsstufe +5 erreicht, und es ergibt sich die Zusammensetzung $Mg_{o,33}U_{o,67}O_2 = MgO.U_2O_5$ bzw. MgU_2O_6.

Im Fall der Lithiumverbindung bleibt die Gesamtladung des Kationengitters nur dann erhalten, wenn jeweils vier U^{4+}-Ionen durch ein Li^+- und drei U^{5+}-Ionen nach

$$(Li^+_x \; U^{4+}_{1-4x} U^{5+}_{3x}) \; O_2$$

ersetzt werden. Für x = o,25 enthält die Verbindung nur noch fünfwertiges Uran und ihre Formel berechnet sich zu $Li_{o,25}U_{o,75}O_2$ = $o,33Li_2O.U_2O_5$ bzw. LiU_3O_8. Diese Formel stimmt aber mit der gefundenen Zusammensetzung von ca. $o,5Li_2O.U_2O_5$ nicht überein. Das kubische Lithium-Uran(V)oxid enthält wesentlich mehr Li_2O als obiger Modellvorstellung entspricht, es kann also nicht ein ideales Fluoritgitter vorliegen.

Für die Anordnung der Ionen in der Elementarzelle ergeben sich zwei Möglichkeiten:

1. Das Anionengitter bleibt erhalten und ein Teil der Kationen besetzt Zwischengitterplätze: = $Li_{1,45}U_{2,91}O_8$ (Summe der Anionen in der Elementarzelle = 8).
2. Das Kationengitter bleibt erhalten und es treten Leerstellen im Anionengitter auf: = $Li_{1,33}U_{2,67}O_{7,34}$ (Summe der Kationen in der Elementarzelle = 4).

Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten läßt sich durch eine Dichtebestimmung treffen. In der folgenden Tabelle 2 sind die an zwei Präparaten der angenährten Zusammensetzung $o,5Li_2O.U_2O_5$ pyknometrisch gefundenen Dichtewerte den für die beiden Möglichkeiten 1) und 2) berechneten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 2

Röntgendichte und Pyknometer-Dichte der kubischen Lithium-Uran(V)oxide

Zusammensetzung	Dichte gefunden	Dichte berechnet für vollständiges Anionengitter	Dichte berechnet für Leerstellen im Anionengitter
$o,5Li_2O.U_2O_5$	$8,44_5$	$9,02_5$	$8,25_4$
$o,45Li_2O.U_2O_5$		$9,05_6$	$8,49_4$

Aus der Tabelle geht hervor, daß eine Struktur mit Kationen auf Zwischengitterplätzen ausscheidet. Dagegen stimmt die pyknometrische Dichte gut für die Struktur mit Anionenleerstellen und zwar bei der Li_2O-ärmeren Verbindung, was die Annahme bestätigt, daß die Doppeloxide beim Tempern Li_2O verlieren.

Dieses Ergebnis über die Besetzung der Gitterplätze steht im Einklang mit den Ergebnissen von Z i n t l und C r o a t t o [31] die experimentell fanden, daß im Fluoritgitter nur im Teilgitter der Anionen Fehlordnungen auftreten, sei es durch unvollständige Besetzung oder durch Einbau auf Zwischengitterplätzen. Auch nach H o e k s t r a und S i e g e l [20] soll in den Doppeloxiden der zwei- und dreiwertigen Elemente mit UO_x, $(2 \leqslant x \leqslant 3)$, das Kationengitter der Fluoritstruktur stets vollständig erhalten bleiben.

Die Zählrohraufnahmen der Verbindungen der Zusammensetzung $o,5Li_2O.U_2O_5$, $o,475Li_2O.U_2O_5$ und $o,45Li_2O.U_2O_5$ ließen sich mit der einfachen Gitterkonstanten a = 5,35 Å nicht vollständig indizieren, wenige schwache Interferenzen machten eine Verdopplung der Konstanten nötig:

$o,5Li_2O.U_2O_5$ a = $10,7_0$ Å
$o,475Li_2O.U_2O_5$ a = $10,6_9$ Å
$o,45Li_2O.U_2O_5$ a = $10,6_9$ Å

Die Verbindung besitzt wahrscheinlich eine zum CaF_2-Typ gehörende Ueberstruktur. Diese Frage soll im Kapitel über Kristallstrukturen untersucht werden (siehe S. 76).

Tabelle 3

Röntgeninterferenzen von $0{,}5Li_2O \cdot U_2O_5$

kubische Zelle: $a = 10{,}7_0$ Å

Zählrohraufnahme mit Cu_{K_α} - Strahlung

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta$ gef	$\sin^2\vartheta$ ber		hkl
s	13,75	0,0566	0,0571		311
sst	14,47	0,0625	0,0623		222
m	16,77	0,0832	0,0830		400
ssss	17,80	0,0934	0,0934		330
ssss	23,24	0,1557	0,1557		521
st	24,08	0,1664	0,1660		440
ssss	24,56	0,1728	0,1712		522/ 441
st	28,58	0,2288	0,2283		622
s	29,96	0,2494	0,2491		444
ss	35,22	0,3326	0,3321		800
s-m	38,87	0,3938	0,3937	α_1	662
s	38,99	0,3958	0,3957	α_2	
s	40,07	0,4144	0,4144	α_1	840
ss	40,19	0,4164	0,4165	α_2	
s	44,86	0,4976	0,4973	α_1	844
ss	45,00	0,5000	0,4998	α_2	
s	48,41	0,5594	0,5595	α_1	666/ 10.22
ss	48,58	0,5623	0,5622	α_2	

Tabelle 4

Röntgeninterferenzen von $0{,}45Li_2O.U_2O_5$

kubische Zelle: $a = 10{,}69$ Å

Zählrohraufnahme mit Cu_{K_α} - Strahlung

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta$ gef	$\sin^2\vartheta$ ber	hkl
s-m	13,72	0,0563	0,0572	311
sst	14,46	0,0624	0,0624	222
ssss	15,72	0,0734	0,0728	321
st	16,77	0,0832	0,0833	400
ss	17,78	0,0932	0,0937	330
ssss	20,75	0,1255	0,1249	422
sss	23,20	0,1552	0,1561	521
st	24,08	0,1664	0,1665	440
sss	24,56	0,1728	0,1717	441/ 522
ssss	25,61	0,1868	0,1873	442/ 600
ssss	27,40	0,2118	0,2133	443/ 540/ 621
st	28,59	0,2290	0,2289	622
s-m	29,99	0,2499	0,2498	444
ssss	34,62	0,3227	0,3226	651/ 732
s	35,24	0,3329	0,3330	800
m	38,98	0,3957	0,3955	662
m	40,18	0,4163	0,4163	840
m	44,97	0,4995	0,4995	844
m	48,55	0,5618	0,5620	666/ 10.22

c) Ein Lithium-Uran(V)oxid mit trigonaler U_3O_8-Struktur

Wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt wurde, traten auf den Zählrohraufnahmen von Präparaten mit einem geringeren Li_2O-Gehalt als der Zusammensetzung $o,45Li_2O.U_2O_5$ entspricht stets Interferenzen auf, die anfänglich der U_3O_8-Phase zugeordnet wurden. Mit sinkendem Li_2O-Gehalt der Reaktionsprodukte nahm die Intensität dieser Interferenzen zu. Bei der Auswertung der Zählrohraufnahmen wurde nun festgestellt, daß sich diese Linien nicht rhombisch, wie vermutet, sondern hexagonal indizieren ließen. Es konnte sich also nicht um die bei Zimmertemperatur beständige rhombische α-U_3O_8-Modifikation [20)32)] handeln. Dagegen ergab ein Vergleich der hier gefundenen Linienfolge mit den Interferenzen der über ca 400°C beständigen trigonalen U_3O_8-Modifikation [20)33)34)] eine gute Uebereinstimmung. Da bei allen in den folgenden Abschnitten untersuchten Uran(V)-Doppeloxiden bei einem Metalloxid-Unterschuß stets die rhombische U_3O_8-Modifikation ausgeschieden wurde, war zu vermuten, daß an der Bildung der trigonalen U_3O_8-Phase im Falle der Lithium-Uran(V)oxide, Lithiumoxid beteiligt ist.

Eine genauere Untersuchung sollte nun zeigen, ob es sich um eine weitere Phase im System Li_2O - U_2O_5 mit trigonaler U_3O_8 - Struktur handelt, die also nur fünfwertiges Uran enthalten würde, oder ob die Hochtemperaturmodifikation von U_3O_8 durch Einbau geringer Mengen Li_2O auch bei Zimmertemperatur stabilisiert wird. In diesem Fall würden fünf- und sechswertiges Uran nebeneinander vorliegen.

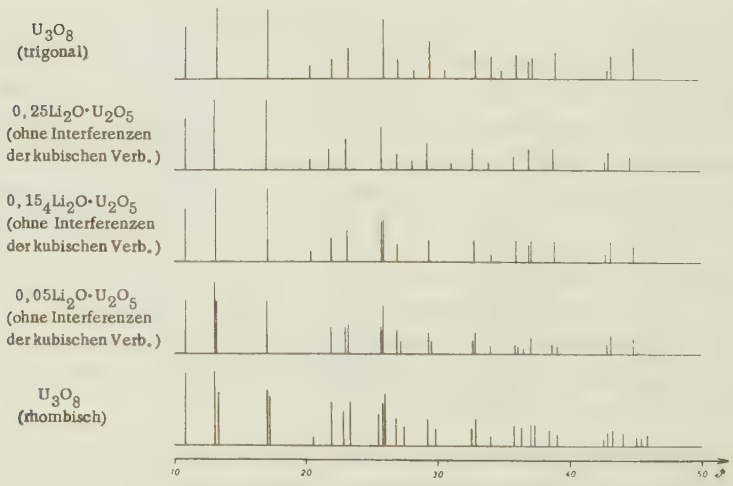
Es wurden nun Doppeloxide mit noch kleinerem Li_2O-Gehalt dargestellt. In der Ausgangsmischung $3\ UO_2+Li_2U_3O_{10}$ wurde das $Li_2U_3O_{10}$ in steigendem Maße durch $3\ UO_3$ ersetzt. Die gut gemischten Reaktionspartner wurden in einer evakuierten Quarzampulle 48 Stunden bei 800°C getempert.

Die Oxydationsgradbestimmung der fast schwarzen Reaktionsprodukte stimmte auf fünfwertiges Uran. Als Beispiel sei die Analyse eines Präparates der Zusammensetzung $o,2Li_2O.U_2O_5$ angeführt:

	Oxydationsstufe	Urangehalt
berechnet	$5,00_o$	84,70 %
gefunden	5,01	84,32 %

Auf den Zählrohraufnahmen nahm mit sinkendem Li_2O-Gehalt der Präparate die Intensität der Interferenzen der "trigonalen Phase" gegenüber den Linien des kubisch kristallisierenden Doppeloxids zu, dessen Interferenzen auch noch bei einem Präparat der Zusammensetzung $o,14_3Li_2O.U_2O_5$ unverändert bei den gleichen Winkelmarken wie bei dem Doppeloxid $o,5Li_2O.U_2O_5$ auftreten. Bei Präparaten der Zusammensetzung $o,12_5Li_2O.U_2O_5$, $o,11_1Li_2O.U_2O_5$ und $o,o7_7Li_2O.U_2O_5$ trat dagegen mit abnehmendem Li_2O-Gehalt eine Verschiebung der "kubischen" Interferenzen zu kleineren Winkelmarken, in Richtung auf die Linienfolge des $UO_{2,25}$, auf. Präparate mit einem kleineren Li_2O-Gehalt als der Zusammensetzung $o,o7_7Li_2O.U_2O_5$ entspricht, enthielten stets $UO_{2,25}$. Ausserdem war mit abnehmendem Li_2O-Gehalt eine Aufspaltung der Interferenzen der "trigonalen Phase" in Richtung auf die rhombische U_3O_8-Modifikation zu bemerken (siehe Abb.2). Diese Aufspaltung erfolgte aber nicht parallel mit dem Auftreten von $UO_{2,25}$, -sie wäre damit erst bei Präparaten der Zusammensetzung $o,12_5Li_2O.U_2O_5$ zu erwarten- sondern trat schon bei einem Präparat $o,15_4Li_2O.U_2O_5$ auf.

Abb. 2



Vergleich der Strichdiagramme von $o,25Li_2O.U_2O_5$, $o,15_4O.U_2O_5$ und $o,o5Li_2O.U_2O_5$ mit denen der trigonalen und rhombischen U_3O_8-Modifikation.

Für das trigonale Lithium-Uran(V)oxid wurden die Gitterkonstanten zu

$$a = 6{,}81_5 \text{ Å} \qquad (c/a = 0{,}606)$$
$$c = 4{,}13_0 \text{ Å}$$

gefunden, in guter Uebereinstimmung mit den von S i e g e l [33] für das trigonale U_3O_8 angegebenen Konstanten von $a = 6{,}81_5$ Å und $c = 4{,}13_6$ Å.

Behandelt man Präparate, die fast ausschließlich Lithium-Uran(V)oxid mit trigonaler U_3O_8-Struktur enthalten, mit destilliertem Wasser oder verdünnten nicht oxydierenden Säuren, so läßt sich Li_2O herauslösen, und man erhält Präparate mit rhombischer U_3O_8-Struktur. Präparate mit rhombischer Struktur werden auch stets dann erhalten, wenn bei der Darstellung durch Luftzutritt eine leichte Oxydation eingetreten ist.

Aufgrund dieser Befunde kann angenommen werden, daß es sich bei dem Lithium-Uran(V)oxid mit trigonaler U_3O_8-Struktur um das bisher unbekannte Oxid U_2O_5 handelt, das hier durch Einbau geringer Mengen Li_2O stabilisiert ist. Diese trigonale Phase kann nur fünfwertiges Uran enthalten, denn bis genau zur Zusammensetzung $0{,}15_4 Li_2O.U_2O_5$ tritt neben der trigonalen Phase allein die kubische $Li_2O.U_2O_5$-Phase auf. Enthielte die trigonale Phase Uran in einer höheren oder niedrigeren Oxydationsstufe als +5, so müßte durch Disproportionierung daneben auch $UO_{2,25}$ bzw. U_3O_8 entstanden sein.

Sinkt der Lithium-Gehalt unter die Zusammensetzung $0{,}12_5 Li_2O.U_2O_5$, so enthalten die Präparate nicht mehr das kubische Lithium-Uran(V)oxid und die trigonale Phase, sondern $UO_{2,25}$ und die rhombische U_3O_8-Modifikation. Das Auftreten von $UO_{2,25}$ läßt sich dahin deuten, daß bei Präparaten mit sehr kleinem Li_2O-Gehalt nicht mehr genügend Li_2O vorhanden ist, um das U_2O_5 zu stabilisieren, das somit unter Disproportionierung in $UO_{2,25}$ und U_3O_8 zerfällt. Während $UO_{2,25}$ ausgeschieden wird, bildet U_3O_8 mit dem noch vorhandenen stabilisiertem U_2O_5 eine Phase U_2O_{5+x}, die fünf- und sechswertiges Uran nebeneinander enthält.

Das folgende Schema gibt einen Ueberblick über die Phasenverhältnisse im System Li_2O - U_2O_5:

$$Li_2O.U_2O_5 \xrightarrow{-\,Li_2O} 0{,}45Li_2O.U_2O_5 \xrightarrow{-\,Li_2O} 0{,}15Li_2O.U_2O_5$$

rhomboedrisch — kubisch (CaF_2-Ueberstruktur) — trigonale "U_3O_8"

$$\xrightarrow{-\,Li_2O} UO_{2,25} + U_3O_8$$

Disproportionierung — kubisch — rhombisch

Ueber die Anordnung der Atome in der Elementarzelle der "trigonalen Phase" können noch keine Aussagen gemacht werden. Bisher wurden die Uran- und Sauerstofflagen nur für die rhombischen U_3O_8 - Modifikation bestimmt[32]. Für die trigonale U_3O_8 - Modifikation liegt noch keine Strukturbestimmung vor. Aufgrund der Intensitätsverteilung können zwar auch hier die gleichen Uran-Lagen wie bei der rhombischen Modifikation angenommen werden, über die Sauerstoff-Lagen lassen sich aber wegen des geringen Streuvermögens der Sauerstoff-gegenüber den Uranatomen keine Angaben machen. Die trigonale U_3O_8-Modifikation soll ausserdem etwas weniger Sauerstoff enthalten als der Zusammensetzung U_3O_8 entspricht [33)35)].

Die Beziehungen zwischen den Elementarzellen der rhombischen und trigonalen U_3O_8-Modifikation sind in der folgenden Abb. 3 dargestellt.

Tabelle 5

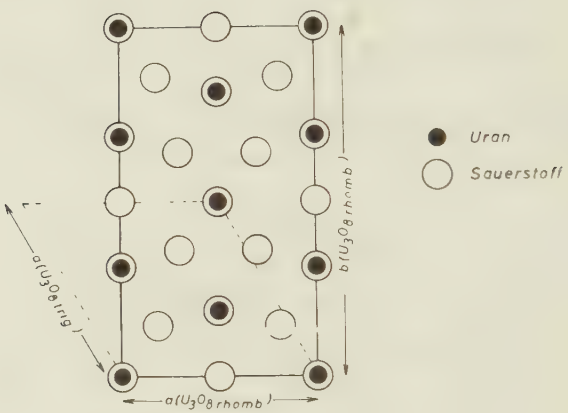
Röntgeninterferenzen von $0{,}15_4 Li_2O.U_2O_5$

trigonale Zelle: $a = 6{,}81_5$ Å
$c = 4{,}13_0$ Å

Zählrohraufnahme mit Cu_{K_α} - Strahlung

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta$ gef	$\sin^2\vartheta$ ber	hkl	
st	10,84	0,0354	0,0348	001	
sst	13,16	0,0518	0,0512	110	
			0,0519	101	
s	14,52	0,0629			$0{,}5Li_2O.U_2O_5$
sss	16,80	0,0835			$0{,}5Li_2O.U_2O_5$
sst	17,11	0,0866	0,0860	111	
ssss	18,65	0,1022	0,1031	201	
sss	20,43	0,1218	0,1194	210	
ssss	21,16	0,1303			
s-m	21,95	0,1397	0,1393	002	
m	23,15	0,1545	0,1535	300	
			0,1542	211	
			0,1563	102	
ss	24,09	0,1666			$0{,}5Li_2O.U_2O_5$
m-st	25,76	0,1889	0,1884	301	
st	25,90	0,1908	0,1905	112	
s	26,95	0,2054	0,2047	220	
ss	28,52	0,2280			$0{,}5Li_2O.U_2O_5$
s-m	29,34	0,2401	0,2395	221	
s-m	32,76	0,2928	0,2929	302	
sss	34,05	0,3135	0,3135	003	
s	35,91	0,3440	0,3440	222	
s-ss	36,80	0,3588	0,3582	410	
			0,3589	321	
s	37,13	0,3644	0,3647	113	
s	38,85	0,3934	0,3931	411	
sss	42,70	0,4599	0,4606	330	
			0,4613	501	
ss	43,11	0,4671	0,4670	303	
s	44,84	0,4972	0,4954	331	
			0,4976	412	
ss	46,03	0,5179	0,5182	223	

Abb. 3



Die Beziehungen zwischen den Elementarzellen der rhombischen und trigonalen U_3O_8-Modifikation.

2. Natrium- und Kaliumverbindungen

In Hinblick auf die Ergebnisse im System Li_2O-U_2O_5 interessierte die Frage, ob auch in den entsprechenden Systemen Na_2O-U_2O_5 und K_2O-U_2O_5 außer den Verbindungen $NaUO_3$ und KUO_3 alkalioxidärmere Phasen auftreten.

Anhaltspunkte für die Existenz von Natrium- und Kalium-Doppeloxiden mit CaF_2-Struktur ergaben sich schon auf den Zählrohraufnahmen der Abbauprodukte von $Na_2U_2O_7$ und $K_2U_2O_7$, ebenso wie auf den Aufnahmen der durch langes Tempern von $NaUO_3$ und KUO_3 gewonnenen Produkte.

Durch Symproportionierung von UO_2 mit Uranaten(VI) verschiedenen Alkalioxidanteils wurden wieder Reihen von Doppeloxiden mit sinkendem Me_2O-Gehalt im Bereich zwischen $Na_2O.U_2O_5$ und $o,33Na_2O.U_2O_5$ bzw. $K_2O.U_2O_5$ und $o,22K_2O.U_2O_5$ dargestellt.

Ausgangsprodukte waren Na_2UO_4, $Na_2U_2O_7$, $Na_2U_3O_{10}$, K_2UO_4, $K_2U_2O_7$, $K_2U_3O_{10}$ und UO_2. Die gut gemischten Komponenten wurden in evakuierten Quarzampullen zunächst 7o Stunden bei 8oo°C getempert, nach nochmaligem Pulverisieren wurden die Präparate zum zweiten-, teilweise auch zum dritten Mal 7o Stunden bei 8oo°C getempert, außerdem wurden einige Präparate zunächst 7o-8o Stunden auf 55o°C erhitzt. Das Fortschreiten der Reaktion wurde an Hand von Debye-Scherrer- oder Zählrohraufnahmen verfolgt.

Weder in der Natrium- noch in der Kalium-Doppeloxidreihe konnten einheitliche Verbindungen erhalten werden. Die Symproportionierungsreaktion verläuft viel langsamer als bei der Lithiumverbindung, denn selbst nach 2oo-stündigem Tempern enthielten die Produkte außer den Doppeloxiden mit Fluoritstruktur noch unumgesetztes Uranat(VI) und UO_2 bzw. $UO_{2,25}$. Daneben war in den alkalireichen Produkten noch $NaUO_3$ bzw. KUO_3, in den alkaliarmen schon U_3O_8 (rhombische Modifikation) vorhanden.

Die alkalioxid-ärmeren Doppeloxide besitzen zwar vermutlich eine stöchiometrische Zusammensetzung, da sich unabhängig von Darstellungsart und Me_2O : U_2O_5-Verhältnis stets die gleichen Gitterkonstanten berechnen, es gelang aber nicht, ihre Zusammensetzung zu ermitteln.

Die Natriumverbindung besitzt eine kubische Fluoritstruktur mit

$$a = 5{,}38\ \text{Å}.$$

Ob auch hier, wie bei der Lithiumverbindung, die Gitterkonstante zu verdoppeln ist, kann nicht entschieden werden, solange nur Zählrohraufnahmen von uneinheitlichen Produkten zur Verfügung stehen.

Die Kaliumverbindung kristallisiert hexagonal mit

$$a = 7{,}94_7\ \text{Å}\ \left(= 5{,}6 \cdot \sqrt{2}\right)$$
$$c = 9{,}67_2\ \text{Å}\ \left(= 5{,}6 \cdot \sqrt{3}\right)$$
$$c/a = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$$

wobei 5,6 Å die Gitterabmessung der pseudokubischen Elementarzelle bedeutet.

Die Interferenzen genügen bis auf zwei schwache Linien der Rhomboederbedingung. Die Konstanten der rhomboedrischen Zelle sind:

$$a = 5{,}60_8 \text{ Å} \simeq a_{\text{pseudokub.}}$$
$$\alpha = 90°13'$$

Die Frage, ob die Gitterkonstanten zu verdoppeln sind, kann erst entschieden werden, wenn es gelingt, einheitliche Präparate darzustellen.

Tabelle 6

Röntgeninterferenzen von $0{,}15_4Na_2O.U_2O_5$

(es sind nur die Interferenzen der Fluoritphase angegeben)

kubische Zelle: $a = 5{,}37_6$ Å

Zählrohraufnahme mit Cu_{K_α} - Strahlung

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta$ gef	$\sin^2\vartheta$ ber	hkl
st	14,4o	o,o616	o,o617	111
m	16,66	o,o822	o,o822	2oo
m	23,95	o,1647	o,1645	22o
m	28,4o	o,2262	o,2262	311
s	29,76	o,2466	o,2467	222
ss	35,o1	o,3292	o,329o	4oo
s	38,68	o,39o6	o,39o6	331
ss	39,87	o,4112	o,4112	42o

Tabelle 7

Röntgeninterferenzen von $0{,}45_4 K_2O.U_2O_5$

hexagonale Zelle: $a = 7{,}94_7$ Å , $c = 9{,}67_2$ Å

rhomboedrische Zelle: $a = 5{,}60_8$ Å $\alpha = 90°13'$

Zählrohraufnahme mit Cu_{K_α} - Strahlung

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta$ gef	$\sin^2\vartheta$ ber	hkl_{hex}		
ss	11,2o	o,o377	o,o38o	1o2		
m	13,19	o,o52o			$K_2U_2O_7$	
sst	13,68	o,o559	o,o565	o21		
ssst	13,78	o,o567	o,o572	oo3		
sst	14,15	o,o598				$UO_{2,25}$
ssss	14,72	o,o646			$K_2U_2O_7$	
sst	15,95	o,o756	o,o756	o22		
m-st	16,41	o,o798				$UO_{2,25}$
s	17,41	o,o895				
sss	17,9o	o,o945	o,o942 o,o947	211 113		
sss	19,72	o,1138	o,1142	1o4		
ssss	2o,3o	o,12o4	o,1193	3o1 +)		
s	2o,88	o,1271			$K_2U_2O_7$	
ssss	21,52	o,1345				
st	22,84	o,15o7	o,15o6	22o		
m	23,o1	o,1528	o,1518	o24		
m-st	23,59	o,16o2				$UO_{2,25}$
ss	24,oo	o,1654			$K_2U_2O_7$	
ss	24,14	o,1672				
ssss	24,36	o,17o1	o,1695 o,17o1	311 3o3		
ssss	25,76	o,1889	o,1895	214		
m-st	27,o6	o,2o69	o,2o71	o41		
st	27,22	o,2o92	o,2o9o	2o5		

Forts. von Tabelle 7

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta$ gef	$\sin^2\vartheta$ ber	hkl_{hex}		
m-st	28,01	0,2205				$UO_{2,25}$
ss	28,26	0,2242	0,2262	042		
s	28,57	0,2287	0,2287	006		
s	29,37	0,2405				$UO_{2,25}$
ss	31,92	0,2795	0,2789	206 +)		
ss	33,44	0,3036	0,3024	404		
ssss	34,08	0,3140			$K_2U_2O_7$	
sss	34,50	0,3208				$UO_{2,25}$
s	36,75	0,3580	0,3577	421		
s	37,06	0,3632	0,3615 0,3642	207 +) 332 +)		
s-m	37,92	0,3776	0,3767 0,3793	422 226		
s-m	38,15	0,3815				$UO_{2,25}$
sss	38,85	0,3934	0,3953	511		
ss	39,29	0,4010				$UO_{2,25}$
ss	42,20	0,4512	0,4517	600		
s-ss	42,56	0,4575	0,4567	208		
s-ss	43,96	0,4819				$UO_{2,25}$
ss	45,50	0,5087	0,5089	603		
s	45,75	0,5131	0,5130	407		

die mit +) bezeichneten Interferenzen genügen nicht der Rhomboederbedingung.

B. Erdalkali-Uran(V)oxide

1. Magnesiumverbindungen

a) $MgO.U_2O_5$ (= MgU_2O_6)

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde "MgU_2O_7" (äquimolekulares Gemisch aus $MgUO_4$ + MgU_3O_{10}) 4 Stunden lang im Hochvakuum bei 850°C abgebaut. Die Analyse des schwarzen Produktes entsprach der Formel $MgO.U_2O_5$:

	Oxydationsstufe	% Mg	% U
ber.	$5{,}00_0$	4,08	79,83
gef.	4,98	4,16	79,72

Die Darstellung der gleichen Verbindung gelang schließlich auch auf dem einfachen Wege der Symproportionierung von $MgUO_4$ und UO_2. Dazu wurden die gut gemischten Reaktionspartner in evakuierten Quarzampullen zunächst 90 Stunden bei 450°C dann weitere 30 Stunden bei 800°C getempert. Präparate, die sofort bei 800°C (70 Stunden) getempert wurden, enthielten stets kleine Anteile U_3O_8 :

Die Analyse ergab:

	Oxydationsstufe	% Mg	% U
ber.	$5{,}00_0$	4,08	79,83
gef.	4,97	4,03	79,58

Beide Präparate gaben identische Zählrohraufnahmen, die sich mit

$$a = 5{,}27_5 \text{ Å}$$

kubisch indizieren ließen. In der Literatur finden sich für Präparate annähernd gleicher Zusammensetzung folgende Werte:

$MgO.U_2O_{5,04}$ a = $5,28_1$ Å [18) , $o,9MgO.U_2O_{4,9}$ a = $5,29_5$ Å [19)22)

$MgO.U_2O_{5,15}$ a = $5,27_3$ Å [23).

$MgO.U_2O_5$ besitzt ein ideales Fluoritgitter, wie aus dem Vergleich der pyknometrisch bestimmten Dichte mit der für vier Formeleinheiten $(Mg_{o,33}U_{o,67})O_2$ berechneten Röntgendichte hervorgeht:

$$d_{Rö} = 8,99_3 \qquad d^{22°}_{Pyk} = 8,87_5 \quad g/cm^3$$

Tabelle 8

Röntgeninterferenzen von $MgO.U_2O_5$

a = $5,27_5$ Å

Zählrohraufnahme mit Cu_{K_α} - Strahlung

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta$ gef	$\sin^2\vartheta$ ber	hkl
sst	14,7o	o,o644	o,o641	111
st	17,oo	o,o855	o,o854	2oo
st	24,43	o,1711	o,17o8	22o
st	28,99	o,2348	o,2349	311
s-m	3o,41	o,2562	o,2563	222
s	35,75	o,3413	o,3417	4oo
m-s	39,58	o,4o6o	o,4o58	331
m-s	4o,8o	o,427o	o,4271	42o
m-s	45,72	o,5126	o,5125	422
m-s	49,42	o,5767	o,5766	333/511

b) Versuch der Darstellung MgO-armer Uran(V)-Doppeloxide

Durch Tempern (2o Stunden bei 4oo°C und 7o Stunden bei 8oo°C) der gut gemischten Reaktionspartner in evakuierten Quarzampullen wurden folgende Präparate dargestellt:

1. $o,5\ MgUO_4 + o,5\ MgU_2O_7 + 1,5\ UO_2 \longrightarrow MgU_3O_{8,5}$ $(MgO.1,5U_2O_5)$
2. $MgU_2O_7 + 2\ UO_2 \longrightarrow MgU_4O_{11}$ $(MgO.2,oU_2O_5)$
3. $MgU_2O_7 + o,5\ UO_3 + 2,5\ UO_2 \longrightarrow MgU_5O_{13,5}$ $(MgO.2,5U_2O_5)$
4. $MgU_2O_7 + UO_3 + 3\ UO_2 \longrightarrow MgU_6O_{16}$ $(MgO.3,oU_2O_5)$

Die Oxydationsgradbestimmung der schwarzen Reaktionsprodukte stimmte auf fünfwertiges Uran, die Umsetzung war also ohne Abgabe oder Aufnahme von Sauerstoff verlaufen. Es wurden aber nie einheitliche Verbindungen erhalten, da auf den Zählrohraufnahmen mit sinkendem MgO-Gehalt der Präparate immer stärker die Interferenzen der rhombischen U_3O_8-Phase neben den Fluoritlinien auftraten. Die von H o e k s t r a [2o] angegebene Zusammensetzung $MgU_3O_{8,5}$ ist auf diesem Wege also nicht zugänglich.

Die Gitterkonstanten der Fluoritphase, die sich aus den Gemischen ausgeschieden hatte, weisen einen deutlichen Gang auf:

$MgO.U_2O_5$	a =	$5,27_5$ Å
Präparat 1)	a =	$5,28_4$ Å
Präparat 2)	a =	$5,29_2$ Å
Präparat 3)	a =	$5,29_5$ Å
Präparat 4)	a =	$5,29_8$ Å

Die Vergrößerung der Elementarzelle mit sinkendem MgO-Gehalt der Ausgangsmischung könnte dadurch erklärt werden, daß an Stelle des Mg^{2+}-Ions (r = o,66 Å) das größere U^{5+}-Ion (r = o,75 Å [13]) tritt. Diese Deutung kann aber nicht zutreffen, denn bei den später behandelten Cadmium-Uran(V)oxiden wird die gleiche Erscheinung

festgestellt. Da das Cd^{2+}-Ion (r = o,97 Å) aber größer als das U^{5+}-Ion ist, wäre mit sinkendem CdO-Gehalt der Doppeloxide eine Verkleinerung der Gitterkonstanten zu erwarten. Die Zunahme der Gitterkonstanten kann aber in beiden Fällen dadurch erklärt werden, daß vierwertiges Uran ($r_{U^{4+}}$ = o,97 Å) an Stelle von U^{5+}-Ionen im Gitter eingebaut wird. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß sowohl bei den Magnesium- als auch bei den Cadmium-Präparaten mit sinkendem MeO-Gehalt steigende Mengen von U_3O_8 ausgeschieden wurden. Da aber im U_3O_8 fünf- und sechswertiges Uran nebeneinander vorliegen, der Oxydationsgrad der Gemische jedoch auf fünfwertiges Uran stimmte, muß gleichzeitig ein Teil des fünfwertigen Urans in die Oxydationsstufe +4 übergegangen sein. Es waren also bei den Umsetzungen 1) bis 4) Gemische aus $Me_x^{2+}U_{1-3x}^{4+}U_{2x}^{5+})O_2$ und U_3O_8 entstanden. In der Phase $(Me_x^{2+}U_{1-3x}^{4+}U_{2x}^{5+})O_2$ nimmt die Gitterkonstante mit steigendem Uran(IV)-Gehalt, d.h. sinkendem MeO-Gehalt, zu.[19)22)]

c) Versuch der Darstellung MgO-reicher Uran(V)-Doppeloxide

Es wurden zwei Präparate -berechnet auf die Zusammensetzung $2MgO.U_2O_5$ (= $MgUO_{3,5}$ nach H o e k s t r a [20)] s.S. 11) bzw. $3MgO.U_2O_5$- durch 42 stündiges Tempern von $2MgO.UO_3$ bzw. $3MgO.UO_3$ und UO_2 in evakuierten Quarzampullen bei 8oo°C dargestellt. Die Oxydationsgradbestimmung der schwarzen Reaktionsprodukte ergab die Zusammensetzung: $2MgO.U_2O_{4,99_3}$ und $3MgO.U_2O_{4,99_2}$.

Die Zählrohraufnahmen von $2MgO.U_2O_5$ und $3MgO.U_2O_5$ ließen sich mit

$$a = 5,26_8 \text{ Å}$$

kubisch indizieren. Daneben traten noch sehr schwach die stärksten MgO-Interferenzen auf [+)].

[+)] Es hatten sich außerdem noch kleine Mengen U_3O_8-rhombische Modifikation- ausgeschieden, was aber, wie spätere Untersuchungen zeigten, vermieden werden kann, wenn die Präparate zuerst bei niedrigerer Temperatur getempert werden.

Da aber das Streuvermögen von Uran wesentlich größer als das von Magnesium ist, ließ sich aus der geringen Intensität der MgO-Interferenzen nicht auf die Menge des ausgeschiedenen MgO schließen. (Auch auf einer Zählrohraufnahme einer Mischung von $MgO.U_2O_5$ + MgO waren nur die stärksten MgO-Interferenzen zu erkennen.)

Die Menge des freien MgO konnte durch Behandeln der Präparate mit NH_4Cl-Lösung bestimmt werden:

Präparat	$2MgO.U_2O_5$	$3MgO.U_2O_5$
MgO-Gehalt des Präparates berechnet:	12,66 %	17,86 %
Freies MgO (mit NH_4Cl) gefunden:	6,46 % (5o,98 % d.Th.)	11,88 % (66,52 % d.Th.)

$2MgO.U_2O_5$ und $3MgO.U_2O_5$ sind also Gemische aus $MgO.U_2O_5$ und einem bzw. zwei Mol freiem MgO.

Die Zählrohraufnahmen der mit NH_4Cl-Lösung behandelten Präparate zeigten keine MgO-Interferenzen, und ließen sich mit

$$a = 5{,}27_4 \text{ Å}$$

kubisch indizieren. Dieser Wert liegt innerhalb der Fehlergrenze der für $MgO.U_2O_5$ gefundenen Konstanten von $a = 5{,}27_5$ Å.

d) Diskussion der Ergebnisse im System MgO - U_2O_5

Die im Vorangehenden beschriebenen Versuche führen zu dem Ergebnis, daß im System MgO - U_2O_5 als einzige Phase mit ausschließlich fünfwertigem Uran die Verbindung $MgO.U_2O_5$ auftritt. MgO-ärmere oder -reichere homogene Produkte mit Fluoritstruktur konnten unter den hier gewählten Versuchsbedingungen nicht erhalten werden. Dieses Ergebnis ist vielleicht wie folgt zu deuten:

Als stabile Phase bildet sich primär $MgO.U_2O_5$ mit einem idealen Fluoritgitter. Ein Einbau von MgO unter Ausbildung von Sauerstoff-Leerstellen erscheint energetisch ungünstig, zumal auch MgO in einem stabilen Gitter vom NaCl-Typ kristallisiert. Ebenso wäre

bei den MgO-armen Uran(V)-Doppeloxiden ein Einbau von weiterem U_2O_5 in $MgO.U_2O_5$ nur dann möglich, wenn entweder Leerstellen im Kationengitter auftreten oder Sauerstoff auf Zwischengitterplätze eingebaut wird, was ebenfalls gegenüber dem idealen Fluoritgitter energetisch ungünstig sein dürfte. Die von H o e k s t r a [2o] und I p p o l i t o w a [23] beschriebenen Doppeloxide $2MgO.U_2O_5$ und $MgO.1,5U_2O_5$ sollten also weniger stabil als $MgO.U_2O_5$ sein, und es erscheint daher fraglich, ob die beiden Autoren auf dem von ihnen beschriebenen Wege einheitliche Verbindungen erhalten haben, zumal alle Angaben über die analytisch ermittelte Zusammensetzung oder einen etwaigen Gehalt an freiem MgO fehlen.

2. Calcium-, Strontium- und Barium-Uran(V)oxide

Versuche, durch Umsetzung von $CaUO_4$, $2CaO.UO_3$, $SrUO_4$, Sr_2UO_5 und $BaUO_4$ mit UO_2 ebenfalls Doppeloxide mit CaF_2-Struktur zu erhalten, führten nicht zu einheitlichen Verbindungen. Selbst nach 2oo-stündigem Tempern der Präparate in evakuierten Quarzampullen waren noch große Anteile der Ausgangskomponenten vorhanden. Während bei den Calcium- und Strontium-Präparaten eine Reaktion an der Farbänderung zu erkennen war, fand zwischen $BaUO_4$ und UO_2 überhaupt keine Reaktion statt. Es trat auch in keinem Fall eine Ausscheidung der U_3O_8-Phase ein.

Die von H o e k s t r a [2o)18] durch thermischen Abbau der entsprechenden Diuranate erhaltenen Doppeloxide $CaO.U_2O_5$, $SrO.U_2O_5$ und $BaO.U_2O_5$ sind also nicht wie $MgO.U_2O_5$ auch durch eine einfache Symproportionierungsreaktion zugänglich.

Bei der nach Angaben von S c h o l d e r und B r i x n e r durchgeführten Umsetzung vom $BaUO_3$ mit UO_3 wurde nie, auch bei Variation der Reaktionsbedingungen, ein olivgrünes $BaO.U_2O_5$ gebildet, sondern es entstand stets ein ebenfalls olivgrünes Gemisch aus U_3O_8, UO_2 bzw. $UO_{2,25}$ und $BaUO_4$.

C. Zink-, Cadmium- und Quecksilber-Uran(V)oxide

1. Zink-Uran(V)oxide

Schon L e u t n e r [13] hatte versucht sowohl durch Symproportionierung von $ZnUO_4$ mit UO_2 als auch durch thermischen Abbau von $ZnUO_4$ ein Zink-Uran(V)oxid darzustellen. In beiden Fällen trat aber stets ein Zerfall in U_3O_8, UO_2 bzw. $UO_{2,25}$ und ZnO ein.

Bei einer Ueberprüfung der Untersuchungen wurde dieses Ergebnis bestätigt. Selbst bei einer Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 300°C bildete sich nach zwanzig-stündigem Tempern von $ZnUO_4$ mit UO_2 ein Gemisch aus $UO_{2,25}$, U_3O_8 und ZnO.

Dieser Befund ist recht merkwürdig, da der Ionenradius von Zn^{2+} (r = 0,74 Å) nur wenig über dem von Li^+ (r = 0,68 Å) und Mg^{2+} (r = 0,66 Å) liegt, und andererseits Oxide mit größeren Kationen wie Cd^{2+} (r = 0,97 Å) und Pb^{2+} (r = 1,20 Å) mit U_2O_5 Doppeloxide bilden, wie im folgenden gezeigt werden wird. Von anderen Pentoxiden wie Nb_2O_5, Ta_2O_5 und Sb_2O_5 sind dagegen Doppeloxide sowohl mit MgO als auch mit ZnO bekannt, die bei gleicher Kristallstruktur nur geringfügige Unterschiede in den Abmessungen der Elementarzelle zeigen [36)37)] (siehe Tab.19 S. 73). Die Größe der Ionenradien allein kann also nicht die Ursache für das Ausbleiben einer Verbindungsbildung sein ebensowenig wie die Elektronenkonfiguration des Zn^{2+}-Ions, da das Cd^{2+}-Ion, bei gleichem Aufbau des äußeren Elektronenniveaus, mit U_2O_5 Doppeloxide bildet.

Eine Erklärung kann aber darin gefunden werden, daß das Zn^{2+}-Ion stets Strukturen bevorzugt, in denen es eine tetraedrische Umgebung hat. Im Fluoritgitter kann Zink dagegen nur die Koordinationszahl 8 gegenüber Sauerstoff haben. Da aber offensichtlich die Uran(V)-Doppeloxide mit zweiwertigen Metalloxiden die Fluoritstruktur bevorzugen, andererseits die Tendenz des Zn^{2+}, eine tetraedrische Umgebung zu erlangen sehr groß ist, tritt im System $ZnO - U_2O_5$ keine Verbindungsbildung ein.

2. Cadmium-Uran(V)oxide

Die thermische Zersetzung von $CdUO_4$ bei 925°C soll nach I p p o l i t o w a [23] eine hexagonale $CdUO_{4-x}$ Phase liefern, die bei etwa 1000°C unter Abgabe von weiterem Sauerstoff und CdO in eine $(Cd,U)O_{2-x}$ Phase mit CaF_2-Struktur ($a = 5{,}35_6$ Å) übergeht. Ueber die Zusammensetzung der beiden Phasen werden von den russischen Autoren keine Angaben gemacht.

Die hier beschriebenen Versuche hatten zum Ziel, zu untersuchen, ob definierte Cadmium-Uran(V)oxide existieren. Es konnten zwei Verbindungen $CdO.U_2O_5$ und $2CdO.U_2O_5$ dargestellt werden, wovon letztere eine gewisse Phasenbreite besitzt.

a) $CdO.U_2O_5$

Ein inniges Gemisch von $CdUO_4$ und UO_2 im Verhältnis 1:1 wurde erst 100 Stunden bei 450°C und anschließend 20 Stunden bei 800°C in evakuierten Quarzampullen getempert. Die Analyse des homogenen schwarzen Reaktionsproduktes ergab:

	Oxydationsstufe	% U	% Cd
ber.	$5{,}00$	69,56	$16{,}4_2$
gef.	4,99	69,68	$15{,}7_2$

Die Zählrohraufnahme ließ sich kubisch mit

$$a = 5{,}35_7 \text{ Å}$$

indizieren. Diese Verbindung ist zweifellos identisch mit der von I p p o l i t o w a als $(Cd,U)O_{2-x}$ bezeichneten Phase, da die Gitterkonstanten übereinstimmen.
Die Verbindung besitzt ein ideales Fluoritgitter, in dem die Cd^{2+} und die U^{5+}-Ionen statistisch über die Kationenplätze verteilt sind. Die mit vier Formeleinheiten $(Cd_{0,33}U_{0,67})O_2$ pro Elementarzelle berechnete Röntgendichte = $9{,}85_8$ stimmt mit der pyknometrischen Dichte $d^{22^0}_{Pyk} = 9{,}65_5$ g/cm^3 gut überein.

Tabelle 9

Röntgeninterferenzen von $CdO.U_2O_5$

kubische Zelle: $a = 5{,}35_7$ Å

Zählrohraufnahme mit Cu_{K_α}-Strahlung

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta$ gef	$\sin^2\vartheta$ ber		hkl
sst	14,45	0,0623	0,0621		111
m	16,75	0,0831	0,0828		200
st	24,05	0,1661	0,1656		220
st	28,54	0,2283	0,2278		311
s	29,90	0,2485	0,2485		222
ss	35,17	0,3318	0,3313		400
s-m	38,84	0,3933	0,3927	α_1	331
s	38,94	0,3950	0,3947	α_2	
s-m	40,05	0,4140	0,4134	α_1	420
s	40,16	0,4159	0,4155	α_2	
s-m	44,79	0,4963	0,4961	α_1	422
s	44,93	0,4988	0,4986	α_2	
s-m	48,35	0,5583	0,5581	α_1	333/ 511
s	48,50	0,5609	0,5609	α_2	
s	54,43	0,6616	0,6615	α_1	440
ss	54,63	0,6649	0,6648	α_2	
s-m	58,27	0,7234	0,7235	α_1	531
s	58,50	0,7270	0,7271	α_2	
s	59,61	0,7441	0,7442	α_1	442/ 600
ss	59,86	0,7479	0,7479	α_2	
s	65,36	0,8262	0,8268	α_1	620
ss	65,69	0,8306	0,8309	α_2	

b) $2CdO.U_2O_5$

Ein stöchiometrisches Gemisch aus $2CdO.UO_3$ und UO_2 wurde 1oo Stunden bei 45o°C und 6o Stunden bei 8oo°C in einer evakuierten Quarzampulle getempert. Das schwarze Reaktionsprodukt war aber noch uneinheitlich, und erst nach weiterem 12o stündigem Tempern bei 8oo°C konnte eine fast vollständige Umsetzung erreicht werden. Auf der Zählrohraufnahme traten neben den Interferenzen von $2CdO.U_2O_5$ nur noch sehr schwach die stärksten CdO- und $CdO.U_2O_5$-Linien auf.

Die Analyse ergab:	Oxydationsstufe	% Cd	% U
ber.	$5,00_0$	27,65	58,57
gef.	5,o4	25,85	59,78

Die Zählrohraufnahme liess sich hexagonal mit

$$a = 15,3_2\ \text{Å} = 5,36 \cdot 2\sqrt{2}$$
$$c = 18,1_4\ \text{Å} = 5,36 \cdot 2\sqrt{3} \qquad (c/a = \sqrt{3} / \sqrt{2})$$

indizieren. Die Interferenzen genügen der Rhomboederbedingung. Die Konstanten der rhomboedrischen Elementarzelle berechnen sich zu:

$$a = 1o,7_2\ \text{Å}$$
$$\alpha = 91°18'$$

Zur Kristallstruktur von $2CdO.U_2O_5$ können bisher noch keine Aussagen gemacht werden.

Bei der Umsetzung vom UO_2 mit $2CdO.UO_3$ bildet sich zunächst $CdO.U_2O_5$ und CdO. Der nun folgende Einbau von CdO in das $CdO.U_2O_5$-Gitter erfolgt sehr langsam und die Deformation des Gitters schreitet kontinuierlich fort. Für ein Präparat, das noch nicht genügend lang getempert war, berechnet sich ein deutlich kleinerer Rhomboederwinkel von 9o°5o' ($a = 1o,7_6$ Å). Dieser Befund legt die Vermutung nahe, daß es sich bei diesem Doppeloxid nicht um eine stöchiometrische Verbindung $2CdO.U_2O_5$ sondern um eine Phase $CdO.U_2O_5.xCdO$ mit $x \leq 1$ handelt.

Tabelle 1o

Röntgeninterferenzen von $2CdO.U_2O_5$

hexagonale Zelle: a = 15,32$_3$ Å

c = 18,13$_8$ Å

rhomboedrische Zelle: a = 1o,71$_5$ Å

α = 91°18'

Zählrohraufnahme mit Cu_{K_α}-Strahlung

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta$ gef	$\sin^2\vartheta$ ber	hkl_{hex}
s	12,1o	o,o439	o,o429	2o4
sss	13,82	o,o571	o,o568	223
sst	14,36	o,o615	o,o612	4o2
m	14,8o	o,o653	o,o65o	oo6
sss	15,41	o,o7o6	o,o7o9	41o
st	16,77	o,o832	o,o83o	o44
sss	17,16	o,o87o	o,o871	413
sss	21,25	o,1314	o,1316	52o
sss	23,o9	o,1538	o,1538	434
m	23,73	o,162o	o,162o	44o
m	24,31	o,1694	o,1696	4o8
sss	24,92	o,1776	o,1782	443
sss	26,o9	o,1934	o,1941	2o.1o
s	28,21	o,2234	o,2232	o82
m	28,43	o,2266	o,227o	446
s	28,97	o,2346	o,2346	o4.1o
s	29,66	o,2449	o,2449	8o4
sss	3o,66	o,26o1	o,26o1	oo.12
ss	35,16	o,3316	o,3316	o88
ss	38,34	o,3848	o,3852	842
ss	39,oo	o,396o	o,3966	8o.1o
ss	39,65	o,4o72	o,4o69	484
ss	4o,5o	o,4218	o,4221	44.12

Versuche, noch CdO-reichere Präparate darzustellen, schlugen fehl. Beim Tempern eines Gemisches von Cd_3UO_6 und UO_2 bildete sich nicht $3CdO.U_2O_5$ sondern stets ein Gemisch aus CdO und $2CdO.U_2O_5$.

c) Versuche der Darstellung CdO-armer Uran(V)-Doppeloxide

In Analogie zu den Magnesiumverbindungen (S.37) wurden aus $CdUO_4$, CdU_2O_7 und UO_2 Präparate folgender Zusammensetzung dargestellt:

1. $CdU_3O_{8,5}$ $(CdO.1,5U_2O_5)$
2. CdU_4O_{11} $(CdO.2,oU_2O_5)$
3. $CdU_4O_{13,5}$ $(CdO.2,5U_2O_5)$

Die gut gemischten Komponenten wurden in evakuierten Quarzampullen zunächst 2o Stunden bei 4oo°C dann weitere 5o Stunden bei 8oo°C getempert.
Die Oxydationsgradbestimmung der schwarzen Produkte ergab fünfwertiges Uran. In keinem Fall hatte sich aber eine einheitliche Verbindung gebildet, sondern es lag stets ein Gemisch aus einer Fluoritphase und der rhombischen U_3O_8-Modifikation vor.

Die Gitterkonstante nahm mit sinkendem CdO-Gehalt der Ausgangsmischung zu:

$CdO.U_2O_5$ a = $5,35_7$ Å
Präparat 1) a = $5,35_8$ Å
Präparat 2) a = $5,36_6$ Å
Präparat 3) a = $5,37_1$ Å

Die Zunahme der Gitterkonstanten kann dadurch erklärt werden, daß mit sinkendem CdO-Gehalt im Reaktionsgemisch eine $(Cd_xU^{4+}_{1-3x}U^{5+}_{2x})O_2$ Phase mit vier- und fünfwertigem Uran neben U_3O_8 gebildet wird (siehe die analogen Verhältnisse im System $MgO - U_2O_5$ S.37).

3. Quecksilber-Unran(V)oxide

Aufgrund des Ionenradius von Hg^{2+} (r = 1,1o Å), das fast die gleiche Größe wie das Sr^{2+}-Ion hat, kann erwartet werden, daß auch HgO mit U_2O_5 ein Doppeloxid bildet.

Versuche $HgUO_4$ mit UO_2 in evakuierten Quarzampullen umzusetzen, führten stets zu rhombischem U_3O_8 und metallischem Quecksilber. Selbst bei Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 4oo°C destillierte Hg aus dem Substanzgemisch heraus. Bei 3oo°C destillierte zwar kein Hg ab, es bildete sich aber weiterhin U_3O_8.

Ein Quecksilber-Uran(V)oxid scheint somit durch Symproportionierung vom $HgUO_4$ mit UO_2 nicht darstellbar zu sein.

D. Blei(II)-Uran(V)oxide

1. $PbO.U_2O_5$

Versuche, durch Symproportionierung von $PbUO_4$ mit UO_2 das Doppeloxid $PbO.U_2O_5$ (=PbU_2O_6) darzustellen, schlugen trotz Variation der Reaktionsbedingungen (2o - 1oo stündiges Tempern bei Temperaturen zwischen 45o und 95o°C) fehl. Auf den Zählrohraufnahmen traten stets die Interferenzen von $UO_{2,25}$, U_3O_8 (rhombische Modifikation) und von einer kubischen Phase auf. Wie die nachfolgenden Untersuchungen ergaben, besitzt die kubische Phase annähernd die Zusammensetzung $2PbO.U_2O_5$. Eine 1:1 Verbindung scheint sich im System PbO - U_2O_5 dagegen nicht zu bilden.

2. $2PbO.U_2O_5$

Durch 2o stündiges Tempern von Gemischen aus $PbUO_4$, UO_2 und PbO bei 8oo°C in evakuierten Quarzampullen wurden nach:

$$PbUO_4 + UO_2 + xPbO \longrightarrow (1+x)PbO.U_2O_5$$

durch Variation von x zwischen o,25 und 3,oo Präparate der Zusammensetzung $1{,}25PbO.U_2O_5$ bis $4PbO.U_2O_5$ dargestellt.

Die Analyse der dunkelbraun-schwarzen Verbindungen ergab: +)

Zusammensetzung	Oxydationsstufe		% Pb		% U	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$1{,}5PbO.U_2O_5$	$5{,}00_0$	5,03	34,88	34,09	53,43	53,5o
$1{,}75PbO.U_2O_5$	$5{,}00_0$	5,02	38,29	37,09	5o,3o	5o,55
$2PbO.U_2O_5$	$5{,}00_0$	5,04	41,33	4o,65	47,49	47,35
$2{,}25PbO.U_2O_5$	$5{,}00_0$	5,03	44,04	42,76	45,oo	44,96
$2{,}5PbO.U_2O_5$	$5{,}00_0$	5,02	46,5o	44,9o	42,74	43,03

Als röntgenographisch einheitlich erwiesen sich nur diejenigen Präparate, deren Zusammensetzung zwischen $1{,}75PbO.U_2O_5$ und $2{,}25PbO.U_2O_5$ lag. Ihre Zählrohraufnahmen ließen sich kubisch mit a = 11,17 bis 11,22 Å indizieren, wobei eine deutliche Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom PbO-Gehalt festzustellen war, und zwar in der Weise, daß mit wachsendem PbO-Gehalt der Doppeloxide die Gitterkonstante zunimmt, vermutlich weil das große Pb^{2+}-Ion das Gitter aufweitet.

+) Die Oxydationsgradbestimmung ließ sich an den PbO-reichen Verbindungen $2PbO-U_2O_5$, $2{,}25PbO.U_2O_5$ und besonders an $2{,}5PbO.U_2O$ schlecht durchführen, da die Substanzen nur durch mehrtägiges Behandeln mit einem Ueberschuß von heißer stark schwefelsaurer $Ce(SO_4)_2$-Lösung vollständig in Lösung gebracht werden konnte. Zur Blei- und Uran-Bestimmung mußten die Substanzen längere Zeit mit heißer konzentrierter HNO_3 behandelt werden.

$1{,}5PbO.U_2O_5$ a = 11,1$_6$ Å +)

$1{,}75PbO.U_2O_5$ a = 11,1$_7$ Å

$2{,}00PbO.U_2O_5$ a = 11,1$_8$ Å

$2{,}25PbO.U_2O_5$ a = 11,2$_2$ Å

Es liegt demnach keine definierte Verbindung, sondern eine Phase mit einem gewissen Homogenitätsbereich vor. Die Phasengrenze nach der PbO-armen Seite gibt sich durch das Auftreten der U_3O_8- und $UO_{2,25}$-Interferenzen zu erkennen, die nach der PbO-reicheren Seite durch das Auftreten der PbO-Interferenzen. Die Phasengrenzen ließen sich nicht genau ermitteln, die untere (PbO-ärmere) muß nahe bei der Zusammensetzung $1{,}5PbO.U_2O_5$ liegen, denn Präparate dieser Zusammensetzung enthalten meist schon $UO_{2,25}$.

Ueber die Phasengrenze nach der PbO-reicheren Seite läßt sich noch weniger sagen. Bei der Zusammensetzung $2{,}5PbO.U_2O_5$ ist das kubische Gitter rhomboedrisch deformiert, sämtliche Interferenzen lassen sich rhomboedrisch mit

$a = 11{,}2_0$ Å $\qquad \alpha = 90°18'$

indizieren. Die Werte für die entsprechende hexagonale Zelle sind:

$a = 15{,}8_8$ Å

$c = 19{,}2_9$ Å $\qquad (c/a = \sqrt{3} / \sqrt{2})$

Ungeklärt ist vorläufig noch, ob der Uebergang kubisch - rhomboedrisch kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgt. Im letzteren Fall läge die Phasengrenze zwischen $2{,}25PbO.U_2O_5$ und $2{,}5PbO.U_2O_5$. Ist der Uebergang kontinuierlich, so gibt es nur eine Phase im System PbO - U_2O_5, die von der Zusammensetzung $2{,}25PbO.U_2O_5$ an bei weiterem Einbau von PbO rhomboedrisch deformiert wird. Die maximale Aufnahme von PbO dürfte bei $2{,}5PbO.U_2O_5$ liegen, denn ein Präparat der Zusammensetzung $3PbO.U_2O_5$ enthielt bereits freies PbO. Unter

---

+) Auf der Zählrohraufnahme dieses Präparates traten weder die U_3O_8 noch die $UO_{2,25}$-Interferenzen auf.

Vernachlässigung der PbO-Interferenzen errechnen sich für dieses Präparat die gleichen Gitterkonstanten wie für $2{,}5PbO.U_2O_5$.

An einigen Verbindungen wurde die Dichte pyknometrisch zu

$1{,}5PbO.U_2O_5$	9,67	g/cm^3
$1{,}75PbO.U_2O_5$	9,48	g/cm^3
$2PbO.U_2O_5$	$9{,}43_5$	g/cm^3
$2{,}25PbO.U_2O_5$	9,92	g/cm^3
$2{,}5PbO.U_2O_5$	10,21	g/cm^3

bestimmt. Die Ergebnisse der Dichtemessungen werden gemeinsam mit der Frage der Kristallstruktur der Verbindungen im Kapitel über die Kristallstrukturen behandelt (siehe S.79).

Tabelle 11

Röntgeninterferenzen von $2PbO.U_2O_5$

kubische Zelle: a = 11,18$_5$ Å

Zählrohraufnahme mit Cu_{K_α}-Strahlung

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta$ gef	$\sin^2\vartheta$ ber	hkl
sss	11,21	o,o378	o,o38o	22o
ssss	13,27	o,o527	o,o524	311
sst	13,84	o,o572	o,o57o	222
st	16,o4	o,o764	o,o76o	4oo
ssss	17,55	o,o9o9	o,o9o3	331
ssss	21,o4	o,1289	o,1283	511/ 333
st	22,93	o,1518	o,152o	44o
sss	24,42	o,171o	o,171o	6oo/ 442
ssss	26,9o	o,2o47	o,2o43	533
st	27,2o	o,2o89	o,2o9o	622
s-m	28,54	o,2283	o,228o	444
ssss	29,5o	o,2425	o,2423	711/ 551
s	33,48	o,3o43	o,3o4o	8oo
s-m	36,93	o,361o	o,361o	662
s-m	38,o6	o,38oo	o,38oo	84o
s	42,47	o,4559	o,456o	844
s	45,74	o,5131	o,513o	666/ 1o.22

Tabelle 12

Röntgeninterferenzen von $2,5PbO.U_2O_5$

rhomboedrische Zelle: $a = 11,2_0$ Å
$\alpha = 90°18'$

hexagonale Zelle: $a = 15,87_6$ Å
$c = 19,28_7$ Å

Zählrohraufnahme mit Cu_{K_α}-Strahlung

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta$ gef	$\sin^2\vartheta$ ber	$hkl_{hex.}$
sss	12,51	o,o47o	o,o473	132
sss	13,22	o,o523	o,o521	223
sst	13,82	o,o571	o,o567	4o2
st	13,92	o,o579	o,o575	oo6
sss	14,45	o,o623	o,o613	231
sss	14,95	o,o666	o,o669	116
st	16,o3	o,o763	o,o759	o44
sss	17,5o	o,o9o4	o,o897	421
sss	2o,67	o,1246	o,1243	218
sss	21,12	o,1298	o,1294	oo9
m	22,86	o,15o9	o,15o9	44o
m	22,97	o,1523	o,1525	4o8
sss	24,4o	o,17o7	o,17o7	622
sss	25,74	o,1886	o,1886	264
m-st	27,13	o,2o79	o,2o84	446
m	27,23	o,2o94	o,21oo	o4.1o
s	28,41	o,2264	o,2268	8o4
ss	28,65	o,2298	o,23oo	oo.12
ss	33,39	o,3o28	o,3o35	o88
s-ss	36,76	o,3582	o,3585	842
ss	37,o4	o,3629	o,3634	4o.14
ss	37,86	o,3767	o,3777	484
ss	38,o8	o,38o4	o,381o	44.12
ss	42,3o	o,4529	o,4528	12.oo
sss	42,63	o,4587	o,4593	o4.16

II. Versuche zur Mischkristallbildung zwischen Uran(V)-Doppeloxiden und Niob(V)- und Tantal(V)-Doppeloxiden

Für die Untersuchung des magnetischen und optischen Verhaltens des Uran(V)-Ions wäre es wünschenswert, die Uran(V)-Doppeloxide durch Mischkristallbildung zu verdünnen, um eventuell vorhandene antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den U^{5+}-Ionen auszuschalten bzw. um die intensive Farbe aufzuhellen. Zur Mischkristallbildung kamen nur ungefärbte und diamagnetische Ionen mit ähnlichem Radius in Betracht, nämlich Nb^{5+}, Ta^{5+} und Pa^{5+}, letzteres ist leider nicht zugänglich.

Schon L e u t n e r [13] hatte versucht, zwischen $NaUO_3$ und KUO_3 einerseits und den entsprechenden Niob- und Tantal-Perowskiten andererseits eine Mischkristallbildung herbeizuführen. Eine Reaktion blieb jedoch in allen Fällen aus.

Es sollte nun versucht werden, durch Steigerung der Reaktionszeit eine Umsetzung zu erreichen, außerdem sollten auch $LiUO_3$ und $CdO.U_2O_5$ ($=CdU_2O_6$) in die Untersuchungen mit einbezogen werden.

Folgende Niob- und Tantalverbindungen wurden für die Versuche benutzt: $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, $NaNbO_3$, $NaTaO_3$, $KNbO_3$ und $KTaO_3$; sie wurden aus Alkalikarbonat und Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 dargestellt [38]. $CdO.Nb_2O_5$ und $CdO.Ta_2O_5$, die bisher noch nicht beschrieben wurden, konnten durch 6o stündiges Tempern von $CdCO_3$ und Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 bei 85o°C erhalten werden. Die Strukturen der verwendeten Doppeloxide sind in der folgenden Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13

Strukturen einiger U(V)- Nb(V)- und Ta(V)-Doppeloxide

Verbindung	Struktur	Gitterkonstante (Å)
$LiNbO_3$	rhomboedr.def.Perowskit	a = 5,47 ; α = 55°43'
$LiTaO_3$	rhomboedr.def.Perowskit	a = 5,49 ; α = 56°3o'
$LiUO_3$	rhomboedr.def.Perowskit oder Ilmenit	a = $5,9o_1$; α = 54°36'
$NaNbO_3$	rhombisch def.Perowskit	a = $5,5o_5$; b = $5,56_8$; c = $15,51_8$
$NaTaO_3$	rhombisch def.Perowskit	a = 5,494; b = $5,51_3$; c = $7,75_1$
$NaUO_3$	rhombisch def.Perowskit	a = $5,77_5$; b = $5,9o_5$; c = 8,25
$KNbO_3$	rhombisch def.Perowskit	a = $5,72_o$; b = $5,69_5$; c = $7,94_3$
$KTaO_3$	kubischer Perowskit	a = $3,98_9$
KUO_3	kubischer Perowskit	a = $4,29_o$
$CdO.Nb_2O_5$ +)	Ueberstruktur vom CaF_2-Typ	a = lo,35
$CdO.Ta_2O_5$ +)	Ueberstruktur vom CaF_2-Typ	a = lo,35
$CdO.U_2O_5$	CaF_2-Typ	a = $5,35_7$

+) siehe Seite 78

Die U(V)- Nb(V)- und Ta(V)-Doppeloxide wurden in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen gemischt und in evakuierten Quarzampullen getempert. Nach gewissen Zeiten wurde das Erhitzen unterbrochen, um Proben zur röntgenographischen Untersuchung entnehmen zu können. In Tabelle 14 ist das Endergebnis für verschiedene Ansätze zusammengefaßt.

Tabelle 14

Versuche zur Mischkristallbildung:

Zusammensetzung der Ausgangsmischung	Reaktionszeit (Std)	Reaktionstemperatur (°C)	Farbe	Das Röntgendiagramm zeigte die Interferenzen: Doppeloxid $MeBO_3$ (B=Nb^{5+}, Ta^{5+}, U^{5+})	Fluoritphase (Gitterkonst. in Å)	
$LiUO_3$+$LiNbO_3$ 1o:9o	29o	8oo	grünl.braun	$LiNbO_3$	5,15	5,39
$LiUO_3$+$LiNbO_3$ 2o:8o	29o	8oo	grau-braun	$LiNbO_3$	5,18	$5,35_4$
$LiUO_3$+$LiTaO_3$ 1o:9o	25o	8oo	grünlich	$LiTaO_3$	$5,17_2$	$5,41_2$
$LiUO_3$+$LiTaO_3$ 2o:8o	25o	8oo	grünlich	$LiTaO_3$	$5,16_8$	$5,37_5$
$2LiUO_3$+Nb_2O_5	16o	8oo	inhomogen	$LiNbO_3$+ U_3O_8 +)	$5,17_8$	$5,36_o$
Li_2UO_4+UO_2+ Nb_2O_5	4o	8oo	inhomogen	$LiNbO_3$+ U_3O_8 +)	$5,17_7$	$5,34_7$
$2LiUO_3$+Ta_2O_5	66	8oo	inhomogen	$LiTaO_3$+ U_3O_8 +)	$5,17_6$	$5,36_2$
Li_2UO_4+UO_2+ Ta_2O_5	4o 95	8oo 1ooo	inhomogen	$LiTaO_3$+ U_3O_8 +)	$5,18_4$	$5,35_5$
$NaUO_3$+$NaNbO_3$ 1o:9o	165	8oo	rőtl.braun	$NaNbO_3$	$5,21_3$	
$NaUO_3$+$NaNbO_3$ 2o:8o	165	8oo	rőtl.braun	$NaNbO_3$	$5,21_3$	$5,38_8$

Fortsetzung von Tabelle 14:

Zusammensetzung der Ausgangsmischung	Reaktionszeit (Std)	Reaktionstemperatur (°C)	Farbe	Das Röntgendiagramm zeigte die Interferenzen: Doppeloxid $MeBO_3$ (B = Nb^{5+}, Ta^{5+}, U^{5+})	Fluoritphase (Gitterkonst. in Å)	
$NaUO_3$+$NaNbO_3$ 50:50	200	800	rotbraun	$NaNbO_3$+ $NaUO_3$	5,22	5,41
	370	800	rotbraun	$NaUO_3$	5,23	
$NaUO_3$+$NaTaO_3$ 10:90	275	800	hellbraun	$NaUO_3$+ $NaTaO_3$		
$NaUO_3$+$NaTaO_3$ 20:80	275	800	hellbraun	$NaTaO_3$+ $NaUO_3$		
KUO_3+$KNbO_3$ 10:90	280	800	hellbraun	$KNbO_3$+ KUO_3	5,31	
KUO_3+$KNbO_3$ 20:80	370	800	hellbraun	$KNbO_3$+ KUO_3	5,33	5,5
KUO_3+$KTaO_3$ 10:90	390	800	hellbraun	$KTaO_3$	5,31	5,4
KUO_3+$KTaO_3$	390	800	hellbraun	$KTaO_3$+ KUO_3	5,32	5,6
CdU_2O_6 $CdNb_2O_6$ 10:90	170	800	inhomogen	CdU_2O_6+ $CdNb_2O_6$		
CdU_2O_6 $CdNb_2O_6$ 20:80	166 190	800 950	inhomogen	$CdNb_2O_6$+ CdU_2O_6		

Fortsetzung von Tabelle 14:

Zusammensetzung der Ausgangsmischung	Reaktionszeit (Std)	Reaktionstemperatur (°C)	Farbe	Das Röntgendiagramm zeigte die Interferenzen: Doppeloxid $MeBO_3$ (B = Nb^{5+}, Ta^{5+}, U^{5+})	Fluoritphase (Gitterkonst. in Å)
CdU_2O_6 $CdNb_2O_6$++) 30:70	49	800	inhomogen	$CdNb_2O_6$+ CdU_2O_6	
CdU_2O_6 $CdNb_2O_6$++) 50:50	120	1000	inhomogen	$CdNb_2O_6$+ CdU_2O_6	

+) Bei dem aus den Gemischen $LiUO_3$ bzw. $LiUO_4$+UO_2 und Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 ausgeschiedenen U_3O_8 handelt es sich um die "trigonale Phase" (siehe S.25).

++) Bei diesen Präparaten wurde nicht CdU_2O_6, sondern das entsprechende Gemisch aus $CdUO_4$ und UO_2 eingesetzt.

An einer Reihe von Reaktionsprodukten wurden Oxydationsgradbestimmungen durchgeführt, sie sprachen stets für das Vorliegen von fünfwertigem Uran.

Eine Mischkristallbildung konnte in keinem Fall nachgewiesen werden. Bei langem Tempern der Alkaliverbindungen trat, wie bereits bei der Untersuchung der Alkali-Uran(V)oxide gefunden wurde, ein Verlust an Alkalioxid ein, und es bildeten sich Fluoritphasen. Aus der Uebereinstimmung der für die Alkali-Uran(V)oxide gefundenen Gitterkonstanten (siehe S. 18 und 30):

$0{,}5Li_2O.U_2O_5$	$a = 2 \times 5{,}35$ Å
Natrium-Uran(V)oxid	$a = 5{,}38$ Å
Kalium-Uran(V)oxid	$a_{rhomboedr.} = 5{,}61$ Å

mit den in der letzten Spalte der Tabelle 14 angegebenen Werten kann geschlossen werden, daß es sich bei diesen Fluoritphasen um die bereits bekannten Alkali-Uran(V)oxide handelt. Die Werte der für die verschiedenen Uran(V)-Doppeloxide berechneten Gitterkonstanten divergieren allerdings beträchtlich; als Erklärung dafür sei jedoch angeführt, daß die Konstanten oft aus nur wenigen schwachen Interferenzen, die bei kleinen ϑ-Werten lagen, ermittelt werden konnten.

Ueberraschender Weise treten neben diesen drei Fluoritphasen noch drei weitere auf; ihre Gitterkonstanten sind wesentlich kleiner als die der entsprechenden Uran(V)-Doppeloxide (siehe vorletzte Spalte der Tabelle 14). Da das Nb^{5+}- und das Ta^{5+}-Ion einen kleineren Radius als das Uran(V)-Ion hat, liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei diesen Fluoritphasen um die den Alkali-Uran(V)oxiden entsprechenden Alkali-Niob(V)- bzw. Tantal(V) oxide handelt. Orientierende Versuche, durch Tempern von Gemischen aus Alkalikarbonat und Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 an der Luft Fluoritphasen zu erhalten, schlugen jedoch ebenso fehl wie Versuche, bei denen Gemische aus $MeNbO_3$+Nb_2O_5 bzw. $MeTaO_3$+Ta_2O_5 in evakuierten Quarzampullen getempert wurden, so daß es fraglich ist, ob es sich bei diesen Fluoritphasen um reine Alkali-Niob(V)- bzw. Tantal(V)oxide handelt. Da sie sich anscheinend nur in uranhaltigen Gemischen bilden, kann eher daran gedacht werden, daß die Reaktion durch Uran katalysiert oder durch den Ersatz kleiner Mengen Niob(V) bzw. Tantal(V) durch Uran(V) begünstigt wird. Diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

Bei der Untersuchung des zeitlichen Reaktionsverlaufes der Umsetzung von $MeUO_3$ mit den entsprechenden (Niob(V)- und Tantal(V) Doppeloxiden wurde festgestellt, daß sich die Fluoritphasen nacheinander in der Weise ausscheiden, daß das Uran(V)-Doppeloxid zuletzt auftritt. Das Uran(V)-Doppeloxid kann sogar, wie bei dem Ansatz $NaUO_3$+$NaNbO_3$ 50:50 festgestellt wurde, nachdem es sich bereits ausgeschieden hatte, durch langes Tempern zugunsten des Niob)V)-Doppeloxides zurückgebildet werden. Abweichend davon wurde in den Ansätzen $LiUO_3$+$LiNbO_3$ das Lithium-Uran(V)oxid zuerst ausgeschieden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Niob(V)- und Tantal(V)-Doppeloxide trotz ähnlicher Gitterkonstanten nicht zu einer Mischkristallbildung mit den entsprechenden Uran(V)-Doppeloxiden bereit sind. Der Grund scheint, abgesehen von den unterschiedlichen Ionengrößen, in der verschiedenen Elektronenkonfiguration zu liegen: die Nb^{5+}- und Ta^{5+}-Ionen haben eine Edelgaskonfiguration, das U^{5+}-Ion ein Aussenelektron.

Tabelle 15

Röntgeninterferenzen von $CdO.Nb_2O_5$

kubische Zelle: a = 10,35 Å

Zählrohraufnahme mit Cu_{K_α}-Strahlung

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta$ gef	$\sin^2\vartheta$ ber	hkl
sst	15,03	0,0673	0,0666	222
ssss	16,11	0,0770	0,0777	321 +)
m-st	17,40	0,0894	0,0888	400
s-ss	19,00	0,1060	0,1055	331
ss	19,30	0,1092	0,1110	420
ss	22,83	0,1506	0,1500	333/511
st	24,96	0,1782	0,1777	440
ssss	26,54	0,1997	0,1998	442/600
sss	29,19	0,2378	0,2387	533
st	29,64	0,2446	0,2443	622
m-s	31,09	0,2666	0,2665	444
sss	33,13	0,2987	0,2997	552/633/721 +)
ssss	35,93	0,3443	0,3442	651/732 +)
s	36,60	0,3555	0,3553	800
ssss	37,52	0,3709	0,3719	733
m	40,50	0,4218	0,4219	662
m	41,79	0,4441	0,4441	840

Die mit +) bezeichneten Interferenzen erfüllen nicht die Auslöschungsbedingungen für den CaF_2- und den Pyrochlortyp.

Tabelle 16

Röntgeninterferenzen von $CdO.Ta_2O_5$

kubische Zelle: a = 1o,35 Å

Zählrohraufnahme mit Cu_{K_α}-Strahlung

Intensität	ϑ	$\sin^2\vartheta$ gef	$\sin^2\vartheta$ ber	hkl
ss	14,34	o,o613	o,o61o	311
sst	14,96	o,o666	o,o665	222
sss	16,26	o,o784	o,o776	321 +)
st	17,36	o,o89o	o,o887	4oo
sss	18,29	o,o985	o,o998	33o/411 +)
sss	22,8o	o,15o2	o,1497	333/511
st	24,83	o,1774	o,1774	44o
sss	25,72	o,1884	o,1885	433/53o +)
sss	26,19	o,1948	o,194o	531
sss	26,5o	o,1991	o,1996	442/6oo
st	29,6o	o,244o	o,2439	622
s-m	31,o9	o,2666	o,2661	444
sss	34,94	o,3279	o,3271	553/731
s	36,57	o,355o	o,3548	8oo
m	4o,46	o,4213	o,4213	662
m	41,75	o,4434	o,4435	84o
m	46,81	o,5316	o,5322	844

Die mit +) bezeichneten Interferenzen erfüllen nicht die Auslöschungsbedingungen für den CaF_2- und den Pyrochlortyp.

III. Diskussion und Vergleich der Strukturen von Uran(V)-, Niob(V)- und Tantal(V)-Doppeloxiden

Im folgenden sollen die Strukturen der ternären Uran(V)oxide im Zusammenhang mit den Strukturen der entsprechenden Niob(V)- und Tantal(V)-Verbindungen besprochen werden.

1. Verbindungen $Me^{+}B^{5+}O_3$ mit Perowskitstruktur

Für ein ideales Perowskitgitter ABX_3 gilt die Beziehung

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X)$$

Nach G o l d s c h m i d t [39] ist diese Beziehung jedoch für viele Sauerstoffperowskite nicht erfüllt. Er definierte einen Toleranzfaktor t:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

der ein Maß für die Abweichung von der idealen Perwoskitstruktur darstellt. Für t = 1,oo - o,9o treten kubische Perowskite auf, im Bereich zwischen o,9o - o,8o rhombisch deformierte Perowskite[40]. Nimmt die Größe des A-Ions noch weiter ab (für t = o,71 haben die A- und B-Ionen die gleiche Größe), so tritt die Ilmenit-Struktur auf [39]. Sowohl die A- als auch die B-Ionen haben hier die Koordinationszahl 6.
Steigt t dagegen über den Wert von 1,oo, so treten unübersichtliche Verhältnisse auf. In einem schmalen Gebiet scheinen hexagonal deformierte Perowskite mit der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur [41)42)] beständig zu sein. Ob sich hier Strukturen anschließen, die nicht mehr mit dem Perowskit-Typ verwandt sind, ist ungeklärt.

Den folgenden Berechnungen der Toleranzfaktoren entsprechender U^{5+}, Nb^{5+} und Ta^{5+}-Verbindungen wurden der Sauerstoffradius von 1,4o Å und die von A h r e n s [43] berechneten Ionenradien zugrundegelegt. Für die Radien der A-Ionen in der Koordinationszahl 12 wurde eine Radienvergrößerung von 6% berücksichtigt. Für U^{5+}

wurde der von L e u t n e r [13] aus den Gitterabmessungen der beiden kubischen Perowskite KUO_3 und $RbUO_3$ berechnete Ionenradius von o,75 Å verwendet; für Nb^{5+} und Ta^{5+} berechnet sich der Ionenradius aus $r_{KTaO_3} = 3,988_5$ Å [44] und $r_{KNbO_3} = 4,oo3_3$ Å [45] (auf Zimmertemperatur extrapolierter Wert einer bei höheren Temperaturen beständigen Modifikation) zu o,6o Å. In der folgenden Tabelle 17 sind die Strukturdaten der Verbindungen $Me^{+}B^{5+}O_3$ zusammengestellt.

Tabelle 17

Uebersicht über die Verbindungen $MeBO_3$ (B = Nb^{5+}, Ta^{5+}, U^{5+})

Literatur	Verbindung	t	Struktur	Gitterkonstante (Å)	n	Raumgruppe
	$LiUO_3$	o,7o	rhomboedr. def. Perowskit oder Ilmenit	a = $5,9o_1$	2	$R3c - C_{3v}^6$
				α = 54°36'	2	$R\bar{3} - C_{3i}^2$
26)28)29)	$LiNbO_3$	o,75	rhomboedr. def. Perowskit	a = 5,47 α = 55°43'	2	$R3c - C_{3v}^6$
27)28)29)	$LiTaO_3$	o,75	rhomboedr. def. Perowskit	a = 5,49 α = 56°3o'	2	$R3c - C_{3v}^6$
13)	$NaUO_3$	o,8o	rhomb.def. Perowskit	a = 5,775 b = 5,9o5 c = 8,25	4	$Pbnm - D_{2h}^{16}$
46)47)	$NaNbO_3$	o,86	rhomb.def. Perowskit	a = 5,5o52 b = 5,5682 c = 15,518o	8	$P22_12 - D_2^2$ oder $Pbma - D_{2h}^9$

Fortsetzung von Tabelle 17:

Literatur	Verbindung	t	Struktur	Gitterkonstante (Å)	n	Raumgruppe
43)48)	$NaTaO_3$	o,86	rhomb.def. Perowskit	a = 5,4941 b = 5,513o c = 7,75o8	4	Pbnm - D_{2h}^{16}
13)	KUO_3	o,92	kubischer Perowskit	a = 4,29o	1	Pm3m - O_h^1
43)49)	$KNbO_3$	o,99	rhomb.def. Perowskit	a = 5,72o3 b = 5,6946 c = 7,9428	4	Pbnm - D_{2h}^{16}
43)	$KTaO_3$	o,99	kubischer Perowskit	a = 3,9885	1	Pm3m - O_h^1
13)	$RbUO_3$	o,97	kubischer Perowskit	a = 4,323	1	Pm3m - O_h^1
	$RbNbO_3$	1,o5	Verbindung ist unbekannt			
5o)	$RbTaO_3$	1,o5	tetragonal def. Perowskit	a = 3,92 c = 4,51	?	?
	$CsUO_3$	1,o4	Verbindung ist unbekannt			
	$CsNbO_3$	1,12	Verbindung ist unbekannt			
	$CsTaO_3$	1,12	Verbindung ist unbekannt			

t = Toleranzfaktor
n = Zahl der Atome in der Elementarzelle

Für $NaNbO_3$, $NaTaO_3$ und $KNbO_3$ sind in der Tabelle 17 nur die bei Zimmertemperatur beständigen Modifikationen angegeben. Bei höheren Temperaturen treten jeweils weitere Modifikationen auf.

Ob auch von den Alkali-Uran(V)oxiden bei höheren Temperaturen andere Modifikationen existieren, konnte nicht geklärt werden. Bei dem Versuch, Hochtemperaturaufnahmen der Uran(V)-Doppeloxide zu machen, wurden die Quarzkapillaren, die die Substanz enthielten, stets zerstört und die Verbindungen oxydierten sich.

Die Zusammenstellung in Tabelle 17 zeigt, daß sich die Strukturen der Alkali-Uran(V)oxide $Me^{I}UO_3$ entsprechend ihren Toleranzfaktoren in die Reihe der analogen Niob- und Tantalverbindungen einordnen. So kristallisieren $NaUO_3$ mit t = o,8o in der rhombisch deformierten Perowskitstruktur, KUO_3 und $RbUO_3$ mit t = o,92 bzw. t = o,97 in der kubischen Perowskitstruktur. Eine Ausnahme von der Beziehung zwischen Toleranzfaktor und Struktur bildet $KNbO_3$, das mit t = o,99 rein kubisch auftreten sollte.

Für die Lithiumverbindungen berechnen sich bei allen drei Elementen Toleranzfaktoren kleiner als o,8o. Nach Goldschmidt[39] ist in diesem Falle keine Perowskitstruktur mehr zu erwarten. Im folgenden sollen in Hinblick auf die Struktur der Verbindung $LiUO_3$ die neueren Untersuchungen über die Struktur von $LiNbO_3$ und $LiTaO_3$ besprochen werden.

Die rhomboedrische Perowskitstruktur

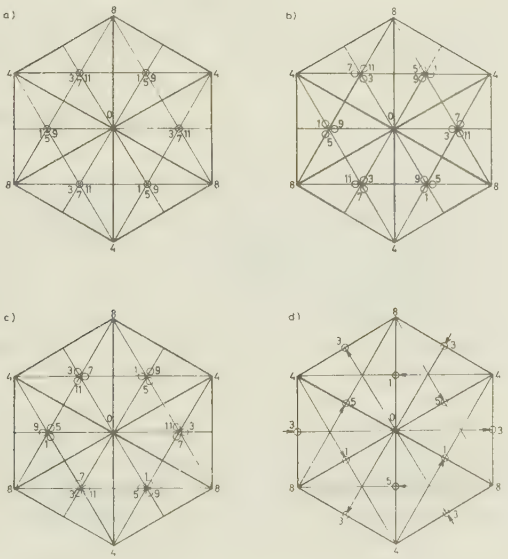
In der älteren Literatur [26)27)] werden die Verbindungen $LiNbO_3$ und $LiTaO_3$ dem Ilmenit-Typ zugeordnet. Da für $LiUO_3$ die gleichen Auslöschungsbedingungen und eine ähnliche Intensitätsverteilung wie für $LiNbO_3$ und $LiTaO_3$ gefunden wurden, besteht die Möglichkeit, daß die drei Verbindungen isomorph sind.

Neuere Untersuchungen haben nun aber ergeben[28)29)], daß $LiNbO_3$ und $LiTaO_3$ keine Ilmenitstruktur sondern eine rhomboedrisch deformierte Perowskitstruktur besitzen. Die Kationen behalten hier die idealen Lagen des Perowskit-Typs, während die Sauerstoffionen gegenüber den idealen Lagen verschoben sind, wodurch eine Verdoppelung der Elementarzelle nötig wird. Im Gegensatz dazu nehmen in

Ilmenitgitter sowohl die Kationen als auch die Sauerstoffionen andere Lagen als im Perowskitgitter ein. Die Sauerstoffionen bilden hier eine hexagonal dichteste Kugelpackung, wobei in 2/3 der Oktaederlücken die Kationen symmetrisch angeordnet sind.

Die folgende Abb. 4 zeigt die Beziehungen zwischen hexagonal dichtester Kugelpackung, Ilmenitstruktur, $LiNbO_3$-Struktur und kubisch dichtester Kugelpackung. Es ist eine Projektion der Sauerstoffpackung der rhomboedrischen Elementarzelle dargestellt. Die Zahlenangaben beziehen sich auf die Lage der Sauerstoffionen gegenüber der dreizähligen Rhomboederachse (Einheit 1/12).

Abb. 4



a) hexagonal dichteste Kugelpackung
b) Ilmenitstruktur
c) $LiNbO_3$-Struktur
d) kubisch dichteste Kugelpackung. Hier sind die drei obersten Sauerstofflagen weggelassen. Die Pfeile geben den Uebergang von c) zu d) an.

Die Sauerstoffparameter sind nicht maßgerecht gezeichnet.
Die Zeichnung wurde einer Arbeit von M e g a w [29] entnommen.

In der folgenden Tabelle 18 sind die Punktlagen der Atome in der Ilmenit- und der $LiNbO_3$-Struktur gegenübergestellt.

Tabelle 18

Vergleich von Ilmenit- und $LiNbO_3$-Struktur

	$LiNbO_3$-Struktur	Ilmenitstruktur
Verbindung	$LiNbO_3$	$FeTiO_3$
Raumgruppe	$R3c - C_{3v}^6$	$R\bar{3} - C_{3i}^2$
Punktlagen der Kationen	u, u, u; $\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}+u$;	$\pm$ (u, u, u)
	für Li: $u \simeq 0{,}18$	für Fe: $u \simeq 1/3$
	für Nb: $\lvert u\rvert = 0{,}02$	für Ti: $u \simeq 1/6$
	(das Vorzeichen in Bezug auf Li ist unbekannt)	
Punktlagen der Sauerstoffe (spezielle Lagen von R3c)	$x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4}$;	$x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{4}$;
	$x = 0{,}628$	$x = 0{,}550$
	(idealer Parameter für kubisch dichteste Packung: $x = 0{,}75$)	(idealer Parameter für hexagonal dichteste Packung: $x = 0{,}583$)
o d e r		
(spezielle Lagen von R3c)	$x, \frac{1}{2}-x-\varepsilon, \frac{1}{4}+\varepsilon$;	
	(ε wurde nicht bestimmt, ist aber sicher klein)	- - -

Nach M e g a w [29] ist die Ursache für das Auftreten der deformierten Perowskitstruktur statt des erwarteten Ilmenitgitters bei $LiNbO_3$ in dem Bestreben der Nb(V)-Ionen zu suchen, ein nicht oktaedrisches Bindungssystem zu bilden. Im $LiNbO_3$-Gitter haben deshalb auch nur die Lithiumionen eine regelmäßige oktaedrische Umgebung, während die Nb(V)-Ionen isolierte NbO_3-Gruppen abzeichnen. Ferner sollte dann die Uranverbindung wie die Niobverbindung ferroelektrisch sein. Vielleicht kann auf diesem Wege die Entscheidung getroffen werden. Röntgenographisch kann zwischen den beiden Strukturen nicht entschieden werden, da das Streuvermögen von Li^+ und O^{2-} im Verhältnis zu dem des Urans viel zu gering ist.

2. Verbindungen mit Fluorit- und Pyrochlorstruktur

a) Fluoritstruktur

Bei einer Reihe von Uran(V)-Doppeloxiden tritt die Fluoritstruktur auf. Die Zusammensetzung der Doppeloxide kann von dem im idealen Fluoritgitter kristallisierenden UO_2 abgeleitet werden (s.S. 2o). Geht man von UO_2 mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle aus, so ergeben sich bei Ersatz des vierwertigen Urans durch ein-, zwei- bzw. dreiwertige Ionen folgende Idealzusammensetzungen:

$$U^{4+}_{2,oo}\ U^{4+}_{2,oo}O_8 = UO_2$$

$$Me^{+}_{1,oo}B^{5+}_{3,oo}O_8$$

$$Me^{2+}_{1,33}B^{5+}_{2,66}O_8 = MeB_2O_6$$

$$Me^{3+}_{2,oo}B^{5+}_{2,oo}O_8$$

Allgemeine Formel: $(Me,B)_4O_8$

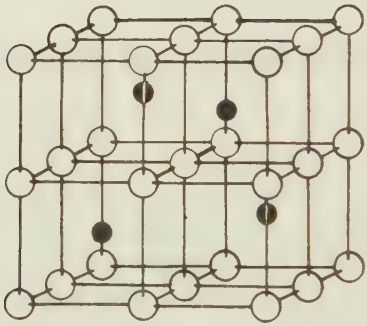
In Verbindungen dieser Zusammensetzung können alle Gitterplätze des Fluoritgitters besetzt werden. Da aber in den ternären Oxiden zwei verschiedene Kationensorten vorhanden sind, ergeben sich für

ihre Verteilung über die Kationenplätze zwei Möglichkeiten:

1. statistische Verteilung
2. geordnete Verteilung.

Während im ersten Fall die ursprüngliche Elementarzelle erhalten bleibt, sollte im 2. Fall eine Ueberstruktur auftreten.

Abb. 5



CaF_2 - Struktur

Weicht dagegen bei Doppeloxiden die Zusammensetzung von den ob berechneten Formeln ab, so kann das Fluoritgitter nur dann erhal- ten bleiben, wenn im Teilgitter der Anionen, der Kationen oder in beiden Teilgittern Fehlordnungen auftreten. Unter Fehlordnung ist hier entweder die unvollständige Besetzung der Gitterplätze oder die Anordnung auf Zwischengitterplätzen zu verstehen.

Durch das Auftreten von Fehlordnungen ergeben sich für die An- ordnung der Ionen in der Elementarzelle weitere Möglichkeiten, di auch noch durch die beiden Arten der Kationenanordnungen vermehrt werden: Die Fehlordnungen können wie bei den beiden Kationensorte

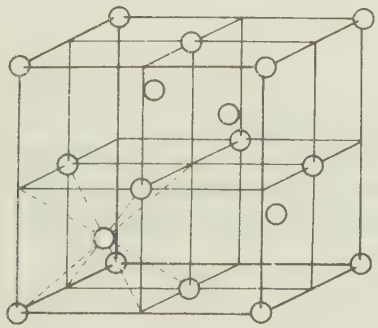
statistisch oder geordnet verteilt sein. Da aber die Fehlordnungen sowohl Gitterlücken als auch Zwischengitterplätze umfassen und im Teilgitter der Anionen und/oder Kationen auftreten können, ergeben sich somit 24 Kombinationsmöglichkeiten.

Eine Entscheidung, welche dieser Möglichkeiten für ein Uran(V)-Doppeloxid zutrifft, kann erst durch eine genaue Strukturbestimmung getroffen werden. Die Erfahrung hat nun aber gezeigt, daß im Fluoritgitter Fehlordnungen stets im Teilgitter der Anionen auftreten [31], so daß sich die Zahl der verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten auf 8 verringert.

b) Pyrochlorstruktur

In naher Beziehung zur Fluoritstruktur steht die Pyrochlorstruktur [51)52)53)]. Während Verbindungen vom Fluorit-Typ die ideale Zusammensetzung $(A,B)_4O_8$ haben, ergibt sich für den Pyrochlortyp die allgemeine Formel $(A,B)_4O_7$, es fehlt also 1/8 der Anionen.

Diese Anionenlücken bilden ein Diamantgitter, was eine Verdopplung der ursprünglichen Gitterkonstanten nötig macht. Die neue Elementarzelle umfaßt 8 Elementarzellen vom Fluorit-Typ (Abb.6).



○ Sauerstoff-Fehlstellen

Diamantgitter der Sauerstoff-Fehlstellen

Die Anionen in Nachbarschaft einer Anionenlücke werden durch Gitterkräfte in Richtung auf die Lücke hin verschoben, sie erhalten also alle einen anderen Parameter[+]. Ausserdem besetzen die Kationen im Pyrochlorgitter zwei strukturell ungleichwertige Lagen, je nachdem ob sie einer Anionenlücke benachbart sind oder nicht. Diese beiden Lagen haben verschiedene Koordinationszahlen:

1. Lagen mit großem Abstand von den Anionen (zwei nähere und sechs weitere Nachbarn) und Achterkoordination; diese werden von den größeren Kationen besetzt.
2. Lagen mit kleinerem Anionenabstand (alle Anionen gleichweit entfernt) und Sechserkoordination; diese werden von den kleineren hochgeladenen Kationen besetzt.

Der wesentliche Unterschied zwischen der Pyrochlorstruktur und einer CaF_2-Struktur mit Anionenlücken besteht also darin, daß in der ersteren die Kationen B die Koordinationszahl 6 haben, und die Anionenlücken nicht statistisch im Gitter verteilt sind.

In Abb. 7 ist die untere Hälfte der Pyrochlor-Elementarzelle dargestellt, sie wurde den Strukturberichten [52] entnommen.

Die Punktlagen sind:

$$(000;\ o\ \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}\ o\ \tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\ o) +$$

16 A in (c): $(\tfrac{1}{8}\tfrac{1}{8}\tfrac{1}{8};\ \tfrac{1}{8}\tfrac{7}{8}\tfrac{7}{8}; \circlearrowright)$

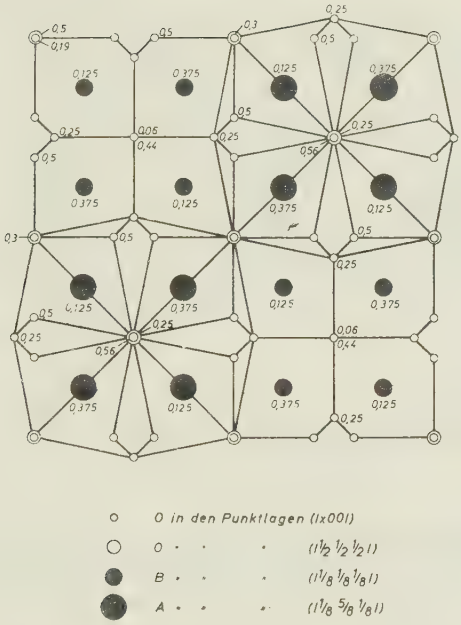
16 B in (d): $(\tfrac{5}{8}\tfrac{5}{8}\tfrac{5}{8};\ \tfrac{5}{8}\tfrac{3}{8}\tfrac{3}{8}; \circlearrowright)$

8 O (I) in (b): $(\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\quad \tfrac{3}{4}\tfrac{3}{4}\tfrac{3}{4})$

48 O(II) in (f): $(x00;\ x00;\ \tfrac{1}{4} + x\ \tfrac{1}{4}\tfrac{1}{4};\ \tfrac{1}{4} - x\ \tfrac{1}{4}\tfrac{1}{4}) \circlearrowright$

[+] Für das Fluoritgitter ergibt sich der Sauerstoffparameter zu x = o,25; für das im Pyrochlortyp kristallisierende Mineral Koppit berechnet sich x ≃ o,19.

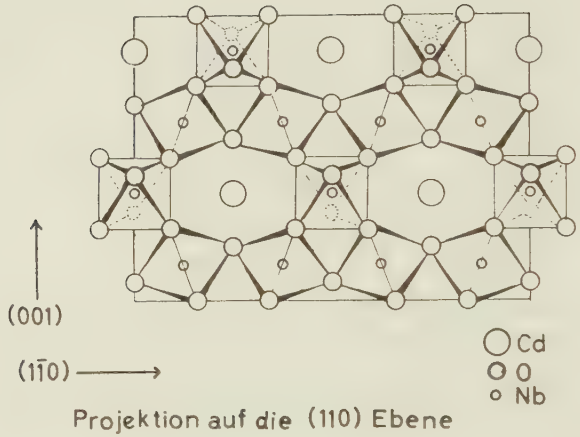
Abb. 7



Pyrochlor, Inhalt der unteren Hälfte des Elementarwürfels, nach der Würfelkante projiziert. (Die Zahlen bedeuten z-Parameter.)

Das Pyrochlorgitter besteht aus einem dreidimensionalen Netz von BO_6-Oktaedern, die über Ecken verknüpft und mehr oder weniger stark verzerrt sind (für $Cd_2Nb_2O_7$ ergeben sich nahezu reguläre NbO_6-Oktaeder). In diesem Oktaedernetz $(B_2O_6)_\infty$ besetzen die A-Ionen und 1/7 der Anionen die Lücken zwischen den Oktaedern.

Abb. 8



BO_6-Oktaedernetz in $Cd_2Nb_2O_7$. (Dabei ist 1/7 der Sauerstoffionen, die über und unter den Cd^{2+}-Ionen liegen und die Cd^{2+}-Ionen, die die Nb^{5+}-Ionen in (1/8, 1/8); (1/8, 7/8);(7/8, 1/8); und (7/8, 7/8) überdecken würden weggelassen.) Die Zeichnung wurde der Arbeit von Jona et al.[54] entnommen.

Ein dreidimensionales Netz von über Ecken verknüpften BO_6-Oktaedern tritt auch im Perowskitgitter ABO_3 auf. Im Unterschied zum idealen Perwoskit liegen hier aber die O-B-O-Ketten nicht auf geraden sondern auf Zickzack-Linien und die BO_6-Oktaeder sind trigonal verzerrt und gegeneinander gewinkelt. Ausserdem ist die Zusammensetzung der Perowskite im allgemeinen an die Formel ABO_3 gebunden; nur im Fall von Perowskiten mit Bronzencharakter kann die Zahl der A-Ionen schwanken.

Die Zusammensetzung von Verbindungen mit Pyrochlorstruktur ist dagegen in gewissen Grenzen variabel. Da die A-Ionen und 1/7 der Sauerstoffionen in das BO_6-Oktaedernetz eingebettet sind, kann

ein Teil von ihnen fehlen: $A_{1+x}B_2O_{6+x}$ $(0 \leq x \leq 1)$.

Ein Beispiel hierfür sind die beiden Verbindungen $Pb_2Nb_2O_7$ (rhomboedrisch deformierter Pyrochlor) und $Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$ (kubischer Pyrochlor)[51)54)]. $PbNb_2O_6$ (= $Pb_{0,5}NbO_3$) gehört ebenso wie $PbTa_2O_6$ (= $Pb_{0,5}TaO_3$) dagegen nicht mehr zum Pyrochlor-Typ, sondern hat eine rhombisch deformierte Perowskitstruktur[55)56)57)], wie sie in gewissen Wolframbronzen vorliegt. $Pb_2Ta_2O_7$ kristallisiert dagegen wieder in einer rhomboedrisch deformierten Pyrochlorstruktur. Verbindungen, deren PbO-Gehalt zwischen den beiden Zusammensetzungen $A_2B_2O_7$ und AB_2O_6 liegt, sind bisher bei den Tantal-Doppeloxiden noch nicht beschrieben. Die Pyrochlorstruktur wird im Falle der Pb- Nb(V)- und Pb-Ta(V)oxide offensichtlich instabil, wenn 1 Mol PbO fehlt.

c) Strukturen der Verbindungen $Me_2O.B_2O_5$, $MeO.B_2O_5$ und $2MeO.B_2O_5$ mit B : Nb(V), Ta(V) und U(V)

Die folgende Tabelle 19 gibt eine Uebersicht der Verbindungen vom Typ $Me_2O.B_2O_5$, $MeO.B_2O_5$ und $2MeO.B_2O_5$.

Tabelle 19

Uebersicht über die Verbindungen $Me_2O.B_2O_5$, $MeO.B_2O_5$ und $2MeO.B_2O_5$

Literatur	Verbindung	Struktur	Gitterkonstante(Å)
	$LiU_2O_{5,5}$	Ueberstruktur vom CaF_2-Typ	a = 1o,7o
	Na-U(V)oxid	CaF_2-Typ (?)	a = 5,38
	K-U(V)oxid	rhomboedr.def. CaF_2-Typ (?)	a = $5,6o_8$ α = 9o°13'
37)	$MgNb_2O_6$	Columbit	a = 5,o17 b = 14,18 c = 5,665

Fortsetzung von Tabelle 19:

Literatur	Verbindung	Struktur	Gitterkonstante(Å)
36)	$MgTa_2O_6$	Tapiolit	a = 4,7o c = 9,18
18)19)2o) 21)23)	MgU_2O_6	CaF_2-Typ	a = 5,275
54)	$Ca_2Nb_2O_7$	unbekannt, kein kub.Pyrochlor-Typ	
58)	$CaTa_2O_6$	Perowskit	a = 3,88
59)	$Ca_2Ta_2O_7$	kub.Pyrochlor	a = 1o,35
18)19)2o)	CaU_2O_6	CaF_2-Typ	a = 5,379
54)	$Sr_2Nb_2O_7$	unbekannt, kein kub.Pyrochlor	
56)	$SrTa_2O_6$	tetragonal def. Perowskit	a = 12,41 c = 3,9o
18)19)2o)	SrU_2O_6	CaF_2-Typ	a = 5,452
57)	$BaNb_2O_6$	+)hexagonal def. Perowskit	a = 12,o5 c = 3,94
56)	$BaTa_2O_6$	tetragonal def. Perowskit	a = 12,6o c = 3,95
18)19) 2o)24)	BaU_2O_6	CaF_2-Typ	? ?
37)	$ZnNb_2O_6$	Columbit	a = 5,o36 b = 14,18 c = 5,715
37)	$ZnTa_2O_6$	Columbit	a = 5,o58 b = 14,o8 c = 5,686
	$CdNb_2O_6$	Ueberstruktur vom CaF_2-Typ	a = 1o,35
54)59)	$Cd_2Nb_2O_7$	Pyrochlor	a = 1o,372
	$CdTa_2O_6$	Ueberstruktur vom CaF_2-Typ	a = 1o,35

Fortsetzung von Tabelle 19:

Literatur	Verbindung	Struktur	Gitterkonstante(Å)
54)59)	$Cd_2Ta_2O_7$	Pyrochlor	a = 1o,376
	CdU_2O_6	CaF_2-Typ	a = 5,357
	$Cd_2U_2O_7$	rhomboedr.def. Pyrochlor (?)	a = 1o,72 α = 9o°18'
55)57)6o)	$PbNb_2O_6$	+)rhombisch def. Perowskit	a = 17,65 b = 17,91 c = 7,736
51)	$Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$	Pyrochlor	a = 1o,561
51)54)	$Pb_2Nb_2O_7$	rhomboedr.def. Pyrochlor	a = 1o,675 α = 88°5o'
61)	$PbTa_2O_6$	+)rhombisch def. Perowskit	a = 17,68 b = 17,72 c = 7,754
54)	$Pb_2Ta_2O_7$	rhomboedr.def. Pyrochlor	a = 1o,7oo α = 88°25'
	$Pb_{1,75}U_2O_{6,75}$	Ueberstruktur vom CaF_2-Typ	a = 11,17
	$Pb_2U_2O_7$	CaF_2-oder Pyrochlor-Typ(?)	a = 11,19
	$Pb_{2,25}U_2O_{7,25}$	Pyrochlor (?)	a = 11,22
	$Pb_{2,5}U_2O_{7,5}$	rhomboedr.def. Pyrochlor (?)	a = 11,2o α = 9o°18'

+) Verbindungen kommen in mehreren Modifikationen vor.

d) Alkaliverbindungen

Von den drei im Rahmen dieser Arbeit aufgefundenen kubischen Alkali-Uran(V)oxiden konnte nur die Lithiumverbindung $LiU_2O_{5,5}$ ($= o,5Li_2O.U_2O_5$) isoliert werden, auf die sich daher die folgende Diskussion beschränken muß. Alkali- Niob- bzw. Tantalverbindungen mit CaF_2- oder Pyrochlor-Struktur sind bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen (siehe S.58).

Die Lithiumverbindung kristallisiert kubisch. Sieht man zunächst von einigen wenigen, sehr schwachen Linien ab, so folgt aus den auftretenden Interferenzen, daß ein flächenzentriertes Gitter vom CaF_2- oder Pyrochlor-Typ vorliegt. Die schwachen Interferenzen verlangen eine Verdopplung der Gitterkonstanten, für die sich dann a = 1o,7o Å ergibt. Das scheint für die Pyrochlorstruktur zu sprechen. Jedoch widersprechen einige schwache Interferenzen den Auslöschungsbedingungen eines flächenzentrierten Gitters. Weiterhin folgt aus dem Vergleich der pyknometrischen und röntgenographischen Dichten, daß das Kationengitter vollständig, das Anionenteilgitter dagegen unvollständig besetzt ist, entsprechend $(Li_{1,33}U_{2,67})O_{7,33}$ bezogen auf die einfache Fluorit-Elementarzelle. Da aber die Grenzzusammensetzung der Pyrochlorstruktur bei $(A_2B_2)O_7$ liegt, wären für diese Struktur in der Lithiumverbindung zu viele Sauerstoffionen vorhanden.

Es muß also danach wohl eine zum CaF_2-Typ gehörende Ueberstruktur vorliegen, wobei die Ueberstruktur-Interferenzen durch eine geordnete Verteilung der Leerstellen im Anionengitter hervorgerufen sein müssen; denn eine Ueberstruktur im Kationengitter müßte, wegen des starken Streuvermögens der Uran-Atome, zu intensiveren Ueberstruktur-Interferenzen führen. Es sei hier bereits erwähnt, daß auch das magnetische Verhalten der Lithiumverbindung dafür spricht, daß die Uran-Atome die Koordinationszahl 8 haben, wie es im CaF_2-Gitter der Fall ist.

e) Verbindungen mit den Elementen der zweiten Gruppe

Unter Einbeziehung der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen sind jetzt folgende ternäre Uran(V)oxide bekannt: $MgO.U_2O_5$, $CaO.U_2O_5$, $SrO.U_2O_5$, $BaO.U_2O_5$, $CdO.U_2O_5$ und $2CdO.U_2O_5$, letzteres besitzt eine gewisse Phasenbreite.

Die Zusammensetzung der Verbindungen $MeO.U_2O_5$ (Me = Mg, Ca, Sr, Ba, Cd) entspricht der allgemeinen Formel des Fluorits $(A,B)_4O_8$. Die Umrechnung ergibt: $(Me_{1,33}U_{2,67})O_8$.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden $MgO.U_2O_5$ und $CdO.U_2O_5$ näher untersucht. Beide Substanzen haben die einfache Fluorit-Elementarzelle. Durch Dichtemessungen konnte gezeigt werden, daß alle Gitterplätze besetzt sind. Diese Verbindungen besitzen also ein ideales Fluoritgitter mit statistischer Verteilung der Kationen.

An den anderen ternären Erdalkalioxiden $MeO.U_2O_5$ wurden bisher noch keine Dichtemessungen durchgeführt, doch ist mit Sicherheit anzunehmen, daß auch diese Verbindungen die ideale Fluoritstruktur haben.

Aus der Tabelle 19 ist nun zu entnehmen, daß die Erdalkali-Niob(V)- und -Tantal(V)oxide im Gegensatz zu den entsprechenden Uran(V)-Doppeloxiden in Gittertypen niedrigerer Symmetrie kristallisieren. Ausserdem haben die Nb(V)- und Ta(V)-Ionen in diesen Verbindungen die Koordinationszahl 6 gegenüber Sauerstoff. Das trifft auch auf $ZnO.Nb_2O_5$ und $ZnO.Ta_2O_5$ zu, die beide wie $MgO.Nb_2O_5$ zum Columbit-Typ gehören; bemerkenswert ist, daß die entsprechende Zink-Uran(V)-Verbindung nicht existiert (siehe dazu S. 41).

$CdO.Nb_2O_5$ und $CdO.Ta_2O_5$ nehmen eine Sonderstellung ein, insofern als sie nicht wie die anderen $MeO.Nb_2O_5$ bzw. $MeO.Ta_2O_5$-Verbindungen Gittertypen niedrigerer Symmetrie besitzen. Vielmehr kristallisieren beide Verbindungen kubisch mit a = 10,35 Å +).

+) Jona[54] erhielt bei der Darstellung von $Cd_2Nb_2O_7$-Einkristallen auch Kristalle, für die er die Zusammensetzung $CdO.Nb_2O_5$ annahm, und denen er Columbit-Struktur zuschrieb, diese Kristalle wurden jedoch nicht weiter untersucht.

Gegenüber dem ebenfalls kubisch, jedoch im idealen Fluoritgitter kristallisierenden $CdO.U_2O_5$ umfaßt die Elementarzelle 8 einfache Fluorit-Elementarzellen. Da die entsprechenden 2:1-Verbindungen $2CdO.Nb_2O_5$ und $2CdO.Ta_2O_5$ zum Pyrochlor-Typ gehören, und die Zusammensetzung der 1:1 -Verbindungen an der CdO-armen Phasengrenze der Pyrochlorstruktur, AB_2O_6, liegt, scheint die große Elementarzelle der 1:1-Verbindung für ein Pyrochlorgitter mit Leerstellen im Kationen- und Anionengitter zu sprechen.

Wenige schwache Interferenzen genügen allerdings nicht den Auslöschungsbedingungen des Pyrochlors. Unter Annahme einer Pyrochlorstruktur berechnet sich die Röntgendichte für $CdO.Nb_2O_5$ zu $4,72_4$ g/cm^3 für $CdO.Ta_2O_5$ zu $6,83_2$ g/cm^3. Pyknometrisch wurden mit 6,15 g/cm^3 für $CdO.Nb_2O_5$ und 8,75 g/cm^3 für $CdO.Ta_2O_5$ jedoch beträchtlich höhere Werte gefunden, die nahe bei den für ein vollständig besetztes Fluoritgitter berechneten Werten von $6,29_9$ bzw. $9,11_0$ g/cm^3 liegen. Die Röntgen- und Pyknometer-Dichten sind in der folgenden Tabelle 2o zusammengestellt.

Tabb. 2o

Röntgendichte und Pyknometer-Dichte von $CdO.Nb_2O_5$ und $CdO.Ta_2O_5$. (g/cm^3)

	$CdO.Nb_2O_5$	$CdO.Ta_2O_5$
Dichte gefunden:	6,15	8,75
Dichte berechnet für:		
1. vollständig besetztes Fluoritgitter	$6,29_9$	$9,11_0$
2. Pyrochlorgitter mit Leerstellen im Anionen- und Kationengitter	$4,72_4$	$6,83_2$

Es muß also eine zum CaF_2-Typ gehörende Ueberstruktur vorliegen; die Ueberstruktur-Interferenzen können, da alle Gitterplätze besetzt sind, nur von einer geordneten Verteilung der Cd^{2+}- und Nb^{5+}- bzw. Ta^{5+}-Ionen herrühren.

Die Phasengrenze des Pyrochlor-Typs liegt im System CdO - Nb_2O_5 bzw. CdO - Ta_2O_5 danach nicht bei der theoretisch abgeleiteten Grenzzusammensetzung AB_2O_6 (= $CdO.Nb_2O_5$ bzw. $CdO.Ta_2O_5$), sondern muß nach der CdO-reicheren Seite hin verschoben sein. Auch in den Systemen PbO - Nb_2O_5 und PbO - Ta_2O_5 reicht, wie bereits ausgeführt wurde (siehe S. 73), die Phasengrenze des Pyrochlor-Typs nicht bis zu den PbO-armen Verbindungen $PbO.Nb_2O_5$ und $PbO.Ta_2O_5$, denn beide Doppeloxide besitzen vielmehr eine deformierte Perowskitstruktur. Da bisher noch kein Oxid-System AO - B_2O_5 bekannt ist, in dem sich der Existenzbereich der Pyrochlorstruktur von der Zusammensetzung $A_2B_2O_7$ bis zu AB_2O_6 erstreckt, erscheint es zweifelhaft, ob die Zusammensetzung tatsächlich in so weiten Grenzen variabel sein kann.

f) Bleiverbindungen

Im Gegensatz zu den im vorigen Abschnitt behandelten Uran(V)-Doppeloxiden konnte im System PbO - U_2O_5 die 1:1-Verbindung $PbO.U_2O_5$ nicht erhalten werden. Als Erklärung ließe sich anführen, daß der Radienunterschied zwischen Pb^{2+} (r = 1,2o Å) und U^{5+} (r = o,75 Å) so groß ist, daß sie nicht mehr, wie es im Fluoritgitter der Fall ist, gleichwertige Gitterplätze einnehmen können. Andererseits wäre dann aber eine Pyrochlorstruktur denkbar, da hier die beiden Kationensorten verschiedene Koordinationszahlen haben, und die Formel $PbO.U_2O_5$ an der Grenze der theoretischen Zusammensetzung des Pyrochlortyps liegt. Allerdings ist es nach dem im vorigen Abschnitt mitgeteilten neuen Ergebnissen über die Strukturen von $CdO.Nb_2O_5$ und $CdO.Ta_2O_5$ fraglich, ob die Phasengrenze des Pyrochlortyps auf der MeO-armen Seite wirklich bis zu der Grenzzusammensetzung AB_2O_6 reicht.

Die kubische $2PbO.U_2O_5$-Phase besitzt, wie schon auf Seite 49 ausgeführt wurde, eine beträchtliche Phasenbreite. Für die Zusammensetzung $2PbO.U_2O_5$ berechnet sich mit 8 Formeleinheiten die Röntgendichte zu $9,5o_6$ g/cm^3, pyknometrisch wurde $9,43_5$ gefunden. Es kann sowohl eine CaF_2-Ueberstruktur mit Anionenleerstellen als auch eine Pyrochlorstruktur vorliegen. Im Falle des Vorliegens der Pyrochlorstruktur müßten mit sinkendem PbO-Gehalt Lücken im Kationen- und Anionengitter auftreten. Für die Zusammensetzungen $1,75PbO.U_2O_5$ und $1,5PbO.U_2O_5$ berechnet sich dann die Dichte zu $9,o2_7$ bzw. $8,51_6$ g/cm^3, während pyknometrisch die viel höheren Werte von 9,48 bzw. 9,67 gefunden wurden. Die gefundenen Dichten liegen nahe bei den für eine CaF_2-Struktur mit vollständigen Kationengitter berechneten Werten von $9,62_6$ bzw. $9,72_5$ g/cm^3. Ebenfalls scheint mit der Pyrochlorstruktur nicht vereinbar, daß die Phase über die Zusammensetzung $2PbO.U_2O_5$ (= $Pb_2U_2O_7$) hinaus noch PbO aufnehmen kann. Nimmt man jedoch an, daß bei der Zusammensetzung $2,25PbO.U_2O_5$ o,25 Mol PbO in die Lücken der Pyrochlorstruktur eingelagert sind, so liegt die Röntgendichte ($9,95_5$ g/cm nahe bei dem pyknometrischen Wert von 9,92. Für eine CaF_2-Struktu mit vollständig besetztem Kationengitter und Lücken im Anionengitter berechnet sich dagegen die wesentlich kleinere Dichte von $9,36_6$ g/cm^3. Bei der Zusammensetzung $2,5PbO.U_2O_5$ sind dann o,5 Mo PbO in die Lücken der Pyrochlorstruktur, die bei dieser Zusammensetzung rhomboedrisch verzerrt ist, eingelagert. Die Röntgendicht liegt mit $1o,53_6$ g/cm^3 nahe bei der pyknometrischen Dichte von 1o,21 g/cm^3, die mit dem für eine CaF_2-Struktur mit Lücken im Anionengitter berechneten Wert von $9,35_9$ unvereinbar ist.

Die Ergebnisse der Dichtemessungen sind in der folgenden Tabelle 21 den unter verschiedenen Annahmen über die Anordnung de Atome in der Elementarzelle berechneten Werten gegenübergestellt.

Zusammenstellung der für einige Blei-Uran(V)oxide gemessenen und berechneten Dichtewerte (g/cm^3).

	$1{,}5PbO.U_2O_5$	$1{,}75PbO.U_2O_5$	$2PbO.U_2O_5$	$2{,}25PbO.U_2O_5$	$2{,}5PbO.U_2O_5$
Dichte gefunden	$9{,}67^{+)}$	$9{,}48$	$9{,}43_5$	$9{,}92$	$10{,}21$
Dichte berechnet unter der Annahme:					
1. vollständiges Kationengitter, Leerstellen im Sauerstoffgitter	$9{,}72_5$ (n=11,42)	$9{,}62_6$ (n=11,20)	$9{,}50_6$ (n=11,00)	$9{,}36_6$ n=10,82_5)	$9{,}35_9$ (n=10,66)
2. vollständiges Sauerstoffgitter, Kationen auf Zwischengitterplätzen	$10{,}48_3$ (n=12,31)	$10{,}69_2$ (n=12,44)	$10{,}86_4$ (n=12,57)	$10{,}98_5$ (n=12,69)	$11{,}23_8$ (n=12,80)
3. Lücken im Sauerstoff- und Kationengitter	$8{,}51_6$ (n=10,00)	$9{,}02_7$ (n=10,50)			
4. Kationen und Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätzen				$9{,}95_5$ (n=11,50)	$10{,}53_6$ (n=12,00)

Die in Klammern angeführten Zahlenwerte geben die Zahl der Atome pro Elementarzelle an, bezogen auf die einfache Fluorit-Elementarzelle mit n = 12,00.

+) Auf der Zählrohraufnahme dieses Präparates traten weder die UO_2- noch die U_3O_8-Interferenzen auf.

Bei Abweichung von der Zusammensetzung $2PbO.U_2O_5$ nach der PbO-armen Seite sind die pyknometrischen Dichtewerte mit der Pyrochlorstruktur unvereinbar, vielmehr liegt eine CaF_2-Struktur mit Leerstellen im Sauerstoffgitter vor. Doppeloxide, die PbO-reicher sind als der Zusammensetzung $2PbO.U_2O_5$ entspricht, haben nach den Dichtewerten eine Pyrochlorstruktur, in deren Lücken das über das Verhältnis $2PbO : U_2O_5$ hinausgehende PbO eingelagert ist. Für die Zusammensetzung $2PbO.U_2O_5$ kann durch Dichtemessungen nicht zwischen einer CaF_2-Struktur mit Sauerstofflücken und einer Pyrochlorstruktur unterschieden werden. Es sei hier bereits erwähnt, daß das magnetische Verhalten von $2PbO.U_2O_5$ dafür spricht, daß die Uran-Atome die Koordinationszahl 6 haben, wie es im Pyrochlorgitter der Fall ist.

Aus diesen Ergebnissen über die Strukturen der ternären Oxide im System $PbO - U_2O_5$ geht hervor, daß die Pyrochlorstruktur, wenn der PbO-Gehalt unter die Zusammensetzung $2PbO.U_2O_5$ ($=Pb_2U_2O_7$) sinkt, entgegen den bisherigen Literaturangaben instabil wird und in eine CaF_2-Struktur mit Leerstellen im Anionengitter übergeht; andererseits erstreckt sich der Existenzbereich der Pyrochlorstruktur über die als Phasengrenze angenommene Zusammensetzung $Pb_2U_2O_7$ hinaus bis zu $Pb_{2,5}U_2O_{7,5}$; das Gitter ist bei dieser Zusammensetzung rhomboedrisch verzerrt. Die Phasenbreite der Pyrochlorstruktur erstreckt sich also nicht wie bisher angenommen, von der Zusammensetzung $A_2B_2O_7$ bis zu AB_2O_6 sondern nur über den schmaleren, nach der AO-reicheren Seite verschobenen Bereich von $A_2B_2O_7$ bis zu $A_{2,5}B_2O_{7,5}$.

Vergleicht man abschließend die Strukturen entsprechender Niob-, Tantal- und Uranverbindungen der Oxydationsstufe +5, so ergibt sich mit Ausnahme der Alkaliverbindungen vom Typ ABO_3 keine Analogie zwischen Niob- und Tantal-Verbindungen einerseits und den Uranverbindungen andererseits. Das kann damit zusammenhängen, daß die Unterschiede in den Ionenradien schon zu groß sind; wesentlich dürfte jedoch auch sein, daß Nb^{5+} bzw. Ta^{5+} Edelgaskonfiguration, U^{5+} dagegen ein Aussenelektron (vermutlich $5f^1$) hat. Von Ionen mit zwei Aussenelektronen z.B. Pb^{2+}, In^+, Tl^+ ist bekannt, daß die Stereochemie wesentlich von der der Ionen mit abgeschlossenem Elektronenniveau abweicht. Für Ionen mit einem Elektron ist etwas ähnliches zu erwarten.

IV. Magnetische Untersuchungen an ternären Uran(V)oxiden

1. Ergebnisse der magnetischen Messungen

Die magnetischen Messungen wurden nach der Zylindermethode von G o u y bei Feldstärken zwischen 1000 und 12500 Oe und bei den Temperaturen 84, 195, 293, 373, 423 und 473°K durchgeführt.

Die Präparate Li_3UO_4 und Li_7UO_6 wurden uns freundlicher Weise von Professor Dr. R. Scholder, Karlsruhe, für die magnetischen Messungen zur Verfügung gestellt.

Die Suszeptibilitäten der untersuchten Verbindungen erwiesen sich bis auf die von Li_3UO_4 als feldstärkenunabhängig. Bei Li_3UO_4 wurde die Feldstärkenabhängigkeit durch Extrapolation auf unendliche Feldstärke eleminiert.

Die aus den Grammsuszeptibilitäten berechneten Molsuszeptibilitäten wurden für den Diamagnetismus mit folgenden Inkrementen[62] korrigiert:

Li^+	$0{,}6 \cdot 10^{-6}$	Rb^+	$20{,}0 \cdot 10^{-6}$	Pb^{2+}	$28{,}0 \cdot 10^{-6}$
Na^+	5,0	Mg^{2+}	3,0	U^{5+}	26,0
K^+	13,0	Cd^{2+}	22,0	O^{2+}	12,0

Die magnetischen Momente wurden nach:

$$\mu_{eff} = 2{,}84 \sqrt{\chi_{Mol} \cdot T}$$

berechnet. Die μ_{eff} erweisen sich nur dann als temperaturunabhängig, wenn das Curie'sche Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T}$$

erfüllt ist. Für die meisten paramagnetischen Verbindungen gilt jedoch nicht das Curie'sche sondern das Curie-Weiss'sche Gesetz

$$\chi = \frac{C}{(T-\Theta)} \quad .$$

Die magnetischen Momente berechnen sich bei Gültigkeit des Curie-Weiss'schen Gesetzes zu:

$$\mu = 2{,}84 \sqrt{\chi_{Mol}(T - \Theta)}$$

Die Korrekturgröße Θ hat keine einfache physikalische Bedeutung, vielmehr sind in ihr alle Faktoren zusammengefaßt, die das Moment des freien Ions beeinflussen, z.B. Spin-Bahn-Kopplung, Austauschkräfte (Antiferromagnetismus, Ferrimagnetismus), Kristallfeldeinflüsse. Eine Berechnung des magnetischen Moments nach Curie-Weiss ist deshalb nur bei kleinen Θ-Werten sinnvoll. Für große Θ-Werte lassen sich nur die nach dem Curie'schen Gesetz berechneten μ_{eff}-Werte angeben.

Allen hier untersuchten Uran(V)-Doppeloxiden ist gemeinsam, daß die Suszeptibilitäten bzw. die magnetischen Momente verhältnismäßig niedrig sind ($\mu_{eff.}$ bei T = 293° zwischen o,98 und 1,55 BM). Das Curie-Weiss'sche Gesetz wird nur oberhalb 293°K und dann auch meist nur in einem engen Temperaturbereich befolgt. Die Angaben von Θ-Werten für die geradlinigen Teile der 1/X-T-Kurven ist daher mit einer beträchtlichen Unsicherheit verbunden. Bei tiefen Temperaturen sind die 1/X-T-Kurven zum Koordinatenanfangspunkt hin stark gekrümmt, so daß im Ganzen ein hyperbelähnlicher Verlauf der Kurven resultiert.

Im folgenden sollen die Verbindungen einzeln besprochen werden.

Alkaliuran(V)oxide (Tabelle 22, Abbildung 8 und 9)

a) $LiUO_3$ (rhomboedrisch)

Die Lithiumverbindung hat von den vier untersuchten $Me^{I}UO_3$-Verbindungen die niedrigsten Suszeptibilitäten. Aus den annähernd gradlinigen Teilen der 1/X-T-Kurven berechnet sich ein besonders hoher Θ-Wert (-75o°K).

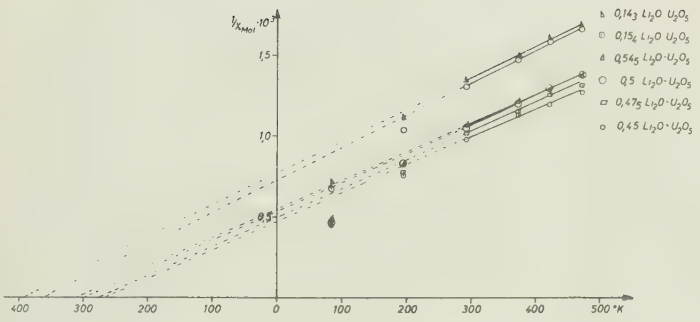


Abb. 8

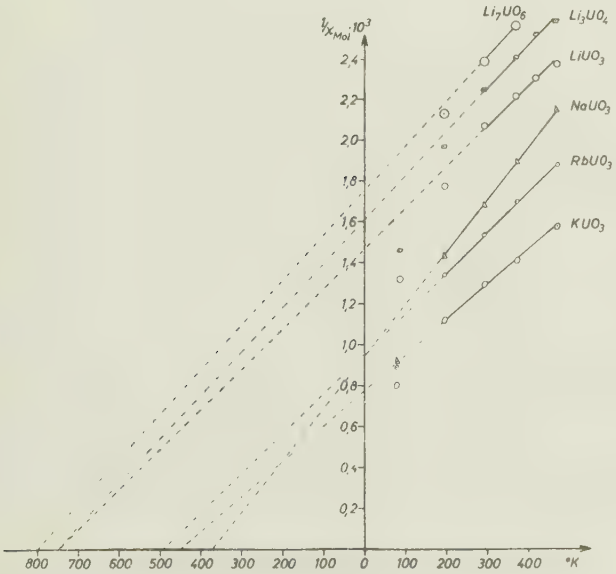


Abb. 9

1/X-T-Diagramm Alkali-Uran(V)oxide

b) - d) $NaUO_3$, KUO_3, $RbUO_3$ (Perowskite)

Diese drei von L e u t n e r [13] vermessenen Verbindungen erfüllen zwischen 293 und 473°K einigermaßen befriedigend das Curie-Weiss'sche Gesetz mit Θ-Werten zwischen -375° ($NaUO_3$) und -490°K ($RbUO_3$). Die Neigung der Curie-Weiss'schen Geraden ist für KUO_3 und $RbUO_3$ fast die gleiche wie für $LiUO_3$, für $NaUO_3$ ist sie stärker als für die drei anderen Verbindungen, d.h. die Suszeptibilitäten der Natriumverbindung sind stärker temperaturabhängig. Bemerkenswert ist, daß von den beiden kubischen Perowskiten KUO_3 und $RbUO_3$ die Kaliumverbindung mit der kleineren Gitterkonstante die höheren Suszeptibilitäten aufweist.

e), f) Li_3UO_4, Li_7UO_6

Li_7UO_6 konnte nur bis 373°K vermessen werden, bei 423°K hatte sich das Präparat bereits unter Zersetzung verfärbt.

Vergleicht man die Suszeptibilitäten der drei Lithiumverbindungen $LiUO_3$, Li_3UO_4 und Li_7UO_6, so ergibt sich die auffallende Tatsache, daß mit steigendem Li_2O-Gehalt der Verbindungen die Suszeptibilitäten a b n e h m e n . Daraus läßt sich, auch wenn die Kristallstruktur der beiden Li_2O-reicheren Verbindungen und damit die Kristallfeldsymmetrien noch unbekannt sind, der Schluß ziehen, daß die niederen Suszeptibilitäten der Verbindungen nicht durch antiferromagnetische Wechselwirkungen bedingt sein können. Denn in diesem Fall müßten in der Reihe $LiUO_3 \longrightarrow Li_7UO_6$ infolge der diamagnetischen Verdünnung durch Li_2O die Suszeptibilitäten zunehmen und die Θ-Werte abnehmen. Auch sollten bei Vorliegen von Antiferromagnetismus die 1/X-T-Kurven bei tiefen Temperaturen ansteigen (Néelpunkt) was bei keinen der untersuchten ternären Uran(V)oxide der Fall ist.

Die gleiche Abhängigkeit der Suszeptibilitäten vom Li_2O-Gehalt wie hier, findet sich bei den Präparaten der kubischen Li_2O-U_2O_5-Phase.

g) - k) $xLi_2O.U_2O_5$ (x = $o,54_5$, o,5o, $o,47_5$, o,45)
(kubische Li_2O-U_2O_5-Phase)

Die Meßwerte der vier Präparate liegen nahe beieinander, die Curie-Weiss'schen Geraden verlaufen fast parallel d.h. die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität ist sehr ähnlich.

Im Vergleich zu $LiUO_3$ liegen die Suszeptibilitäten der Li_2O-ärmeren, kubischen Phase sehr viel höher. Von allen untersuchten ternären Uran(V)oxiden haben diese Verbindungen die höchsten $\mu_{eff.}$-Werte (1,49 - 1,55 B.M. bei 293°K). Wie schon oben erwähnt, nehmen die Suszeptibilitäten mit sinkendem Li_2O-Gehalt deutlich zu und die Θ-Werte ab.

l), m) $o,15_4Li_2O.U_2O_5$, $o,14_3Li_2O.U_2O_5$
(trigonale U_3O_8-Phase)

Bei beiden Präparaten handelt es sich um nicht ganz einheitliche Verbindungen, da sie noch kleine Anteile von $o,5Li_2O.U_2O_5$ enthalten. Die gemessenen Suszeptibilitätswerte dürften wegen des Anteils von $o,5Li_2O.U_2O_5$, das eine vergleichsweise höhere Suszeptibilität besitzt, gegenüber den Werten der reinen Verbindung etwas erhöht sein. Die Suszeptibilitäten und damit auch die $\mu_{eff.}$-Werte liegen zwischen denen von $LiUO_3$ und denen der kubischen Li_2O-U_2O_5-Phase. Die Temperaturabhängigkeit (Neigung der 1/X-T-Kurve)ist etwas stärker als bei den anderen Lithiumverbindungen. Die Messwerte für die beiden Präparate der trigonalen Phase liegen nah beieinander, das Li_2O-reichere Präparat zeigt eine etwas größere Suszeptibilität. Da es sich aber um leicht verunreinigte Verbindungen handelt, kann allein daraus nicht auf das Vorhandensein von Antiferromagnetismus geschlossen werden.

Tabb. 22

Ergebnisse der magnetischen Messungen (Alkali-Uran(V)oxide)

	T (°K)	$X_g \cdot 10^6$	$X_{U^{5+}korr} \cdot 10^6$	μ_{eff} (BM)
a) $LiUO_3$	84	2,39	760	0,72
Θ = -750°K	195	1,72	563	0,94
	293	1,45	483	1,06
	373	1,33	449	1,16
	423	1,27$_5$	433	1,21
	473	1,23	420	1,26
b) $NaUO_3$ [13]	77	3,30	1084	0,82
Θ = -375°K	195	2,06	700	1,05
	293	1,72	596	1,19
	373	1,50	528	1,26
	473	1,30	466	1,33
c) KUO_3 [13]	77	3,60	1243	0,88
Θ = -450°K	195	2,53	895	1,19
	293	2,16	776	1,35
	373	1,95	707	1,45
	473	1,72	632	1,55
d) $RbUO_3$ [13]	77	2,70	1120	0,83
Θ = -490°K	195	1,80	748	1,08
	293	1,53	648	1,24
	373	1,37	588	1,33
	473	1,22	532	1,43
e) Li_3UO_4	84	1,90	686	0,65
Θ = -750°K	195	1,35	509	0,90
	293	1,15	444	1,03
	373	1,06	415	1,12
	423	1,00	395	1,16
	473	0,97	386	1,21

Fortsetzung von Tabelle 22:

	T (°K)	$X_g \cdot 10^6$	$X_{U^{5+}_{korr}} \cdot 10^6$	μ_{eff}(BM)
f) Li_7UO_6	195	0,97	470	0,86
Θ = -800°K	293	0,83	418	0,98
	373	0,76	390	1,08
g) 0,$\overset{\cdot}{5}4_5$ $Ki_2O.U_2O_5$	84	6,92	2048	1,18
Θ = -310°K	195	4,00	1203	1,38
	293	3,08	938	1,49
	373	2,66	818	1,57
	423	2,50	773	1,62
	473	2,35	730	1,67
h) 0,5 $Li_2O.U_2O_5$	84	7,15	2107	1,20
Θ = - 300°K	95	4,04	1212	1,38
	293	3,11	947	1,50
	373	2,70	829	1,58
	423	2,49	770	1,62
	473	2,34	727	1,66
i) 0,47_5 $Li_2O.U_2O_5$	84	7,05	2067	1,18
Θ = -275°K	195	4,31	1287	1,42
	293	3,25	985	1,52
	373	2,82	861	1,61
	423	2,59	797	1,65
	473	2,44	755	1,70
k) 0,45 $Li_2O.U_2O_5$	84	7,55	2207	1,22
Θ = -265°K	195	4,37	1302	1,43
	293	3,39	1022	1,55
	373	2,88	877	1,63
	423	2,71	829	1,68
	473	2,55	782	1,72

Fortsetzung von Tabelle 22:

	T (°K)	$X_g.10^6$	$X_{U^{5+}_{korr}}.10^6$	μ_{eff}(BM)
1) $o,15_4$ $Li_2O.U_2O_5$	84	5,1o	1487	1,oo
Θ = -36o°K	195	3,23	962	1,23
	293	2,52	765	1,33
	373	2,2o	674	1,42
	423	2,o5	63o	1,47
	473	1,94	599	1,51
m) $o,14_3$ $Li_2O.U_2O_5$	84	4,71	1387	o,97
Θ = -39o°K	195	2,95	889	1,18
	293	2,42	739	1,32
	373	2,18	668	1,42
	423	2,oo	621	1,45
	473	1,89	59o	1,5o

Doppeloxide $Me^{II}O-U_2O_5$ (Tabelle 23, Abbildung 1o)

a),b) $MgO.U_2O_5$, $CdO.U_2O_5$ (kubisch, CaF_2-Struktur)

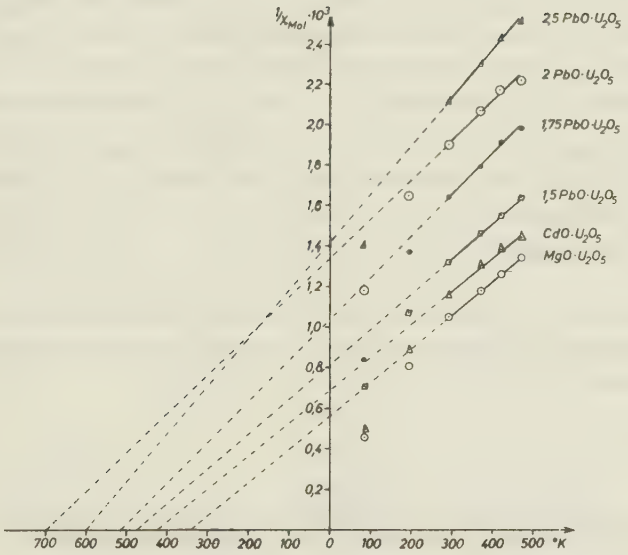
Beide Verbindungen zeigen annähernd die gleiche Temperaturabhängigkeit. Die Suszeptibilitäten und die $\mu_{eff.}$-Werte der Magnesiumverbindung (mit der kleineren Gitterkonstante) liegen etwas höher und der Θ-Wert ist etwas niedriger.

c), e) $xPbO.U_2O_5$ (x = 1,5, 1,75, 2,o)
(kubisch, Pyrochlor - CaF_2-Struktur)

Innerhalb der kubischen Phase nehmen die Suszeptibilitäten mit sinkendem PbO-Gehalt beträchtlich zu und die Θ-Werte ab (von -7oo bis auf -47o°K). Dies entspricht ganz dem Verhalten der Lithium-

verbindungen und ist wie dort zu deuten.

Abb. 1o



1/X-T-Diagramm
Uran(V)-Doppeloxiden mit zweiwertigen Elementen.

d) $2,5PbO.U_2O_5$ (rhomboedrisch)

Während die Neigung der 1/X-T-Kurven für die drei kubischen Blei-Uran(V)oxide annähernd gleich ist, ist die Temperaturabhängigkeit der rhomboedrischen Verbindung deutlich stärker. Der höhere PbO-Gehalt führt zu einer weiteren Suszeptibilitätserniedrigung, wie es nach dem Gang der Suszeptibilitäten in Abhängigkeit vom PbO-Gehalt innerhalb der kubischen $PbO-U_2O_5$-Phase zu erwarten ist.

Zusammenfassend läßt sich aus den Messungen folgendes entnehmen:

1. Die niederen Suszeptibilitäten und hohen Θ-Werte (für den annähernd gradlinigen Teil der 1/X-T-Kurven) sind nicht durch Antiferromagnetismus bedingt.

2. Eine Symmetrieerniedrigung bei vergleichbaren Strukturen (gleiche Koordinationszahl) wirkt sich in einer Erniedrigung des Magnetismus und in stärkerer Temperaturabhängigkeit aus, Beispiele: $NaUO_3$ (rhombischer Perowskit) - KUO_3 (kubischer Perowskit) und $2PbO.U_2O_5$ (kubisch) - $2,5PbO.U_2O_5$ (rhomboedrisch).

3. Bei gleicher Struktur führt die Verkleinerung der Gitterkonstante (kleinerer U-O-Abstand) zu einer Suszeptibilitätserhöhung, Beispiel: $RbUO_3$ ($a = 4,32_3$ Å) - KUO_3 ($a = 4,29_6$ Å); $CdO.U_2O_5$ ($a = 5,35_7$ Å) - $MgO.U_2O_5$ ($a = 5,27_2$ Å).

Wie aus 2) und 3) hervorgeht, ist Stärke und Symmetrie des Kristallfeldes von großem Einfluss auf das magnetische Moment des U^{5+}-Ions.

Tab. 23

Ergebnisse der magnetischen Messungen
(Uran(V)-Doppeloxide mit zweiwertigen Elementen)

	T (°K)	$X_g.10^6$	$X_{U^{5+}_{korr}}.10^6$	μ_{eff}(BM)
a) $MgO.U_2O_5$	78	7,30	2180	1,17
$\Theta = -340°K$	195	3,95	1239	1,39
	293	2,99	953	1,50
	373	2,65	851	1,60
	423	2,46	794	1,64
	473	2,29	744	1,68

Fortsetzung von Tabelle 23:

	T (°K)	$X_g.10^6$	$X_{U^{5+}_{korr}}.10^6$	μ_{eff}(BM)
b) $CdO.U_2O_5$	84	5,60	1993	1,16
Θ = -425°K	195	3,09	1133	1,33
	293	2,33	868	1,43
	373	2,04	770	1,52
	423	1,91	728	1,57
	473	1,81	693	1,63
c) 1,5 $PbO.U_2O_5$	84	3,08	1411	0,98
Θ = -470°K	195	1,91	938	1,21
	293	1,51	759	1,34
	373	1,34	684	1,43
	423	1,26	648	1,49
	473	1,18	613	1,52
d) 1,75 $PbO.U_2O_5$	84	2,34	1196	0,90
Θ = -520°K	195	1,36	733	1,07
	293	1,10	611	1,20
	373	0,99	560	1,29
	423	0,92	524	1,34
	473	0,88	507	1,39
e) 2 $PbO.U_2O_5$	84	1,50	846	0,76
Θ =-700°K	195	1,02	606	0,98
	293	1,02	606	0,98
	373	0,77	482	1,21
	423	0,73	461	1,26
	473	0,71	542	1,31
f) 2,5 $PbO.U_2O_5$	84	1,10	717	0,70
Θ =-600°K	195	0,83	568	0,95
	293	0,66	473	1,06
	373	0,59	435	1,14
	423	0,55	412	1,20
	473	$0,52_5$	398	1,23

2. Diskussion der Ergebnisse und Elektronenkonfiguration des U^{5+}

Im folgenden sollen die Ergebnisse der magnetischen Messungen diskutiert werden, wobei von besonderem Interesse ist, in wie weit man aus den magnetischen Daten Aussagen über die Elektronenkonfiguration der U^{5+}-Ions machen kann.

Zunächst ist allerdings zu klären, ob das magnetische Verhalten, das für alle hier untersuchten Verbindungen sehr ähnlich und äußerst charakteristisch ist, wirklich dem U^{5+}-Ion zuzuordnen ist oder auch mit dem Vorhandensein von U^{4+} und U^{6+} in den Verbindungen gedeutet werden kann. Um dies zu prüfen, wurde am Beispiel der Magnesiumverbindung, $MgO.U_2O_5$ die Suszeptibilität für die Konstitution mit U^{4+} und U^{6+} entsprechend $MgO.UO_3$ berechnet. Nach Messungen von K l e m m [63] besitzt U^{6+} in UO_3 einen schwachen temperaturunabhängigen Paramagnetismus von $X_{U^{6+}(korr.)} = 126.10^{-6}$. Die Suszeptibilität des U^{4+} kann aus den Messungen an UO_2 entnommen werden, da UO_2 und die Magnesiumverbindung die gleiche Struktur (CaF_2) besitzen und somit die Uranatome in beiden Verbindungen die gleiche KZ 8 haben. Das Dioxid ist paramagnetisch und gehorcht im gesamten Temperaturgebiet dem Curie-Weiss'schen Gesetz[64]. Bei diamagnetischer Verdünnung durch ThO_2 steigen die Suszeptibilitäten etwas an und die Weisskonstante Θ nimmt ab. Da auch in der hypothetischen Verbindung $MgO.UO_2.UO_3$ das vierwertige Uran, das hier 33 Molprozent ausmacht, "verdünnt" ist, wurden zur Berechnung die Suszeptibilitätswerte des U^{4+} in einem 3o Molprozent enthaltenden UO_2-ThO_2-Mischkristall genommen[65]. Damit ergeben sich dann für die Magnesiumverbindung die in der Tabelle 24 unter I aufgeführten Werte. Rechnet man mit der Suszeptibilität des reinen UO_2 -was wegen der im UO_2 vorhandenen Austauschwechselwirkungen sicher nicht korrekt ist- , so erhält man etwas niedere Werte (II). In Abb.11 sind die Ergebnisse im 1/X-T-Diagramm dargestellt. Der Vergleich mit den experimentellen Werten (Kurve III) zeigt, daß die Suszeptibilitäten der Magnesiumverbindung bei U^{4+} und U^{6+} beträchtlich höher und der Verlauf der 1/X-T-Kurve gradlinig bis zu tiefen Temperaturen sein müssten.

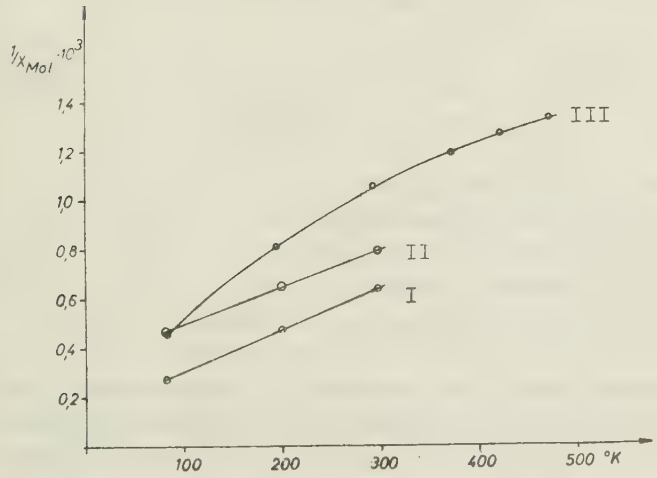
Schließlich ist noch zu erwähnen, daß auch die 1/X-T-Kurven er Verbindungen UCl_5, $SOCl_2$[12] und Na_3UF_8[13)14)] den gleichen yperbelartigen Verlauf zeigen wie er hier für die Doppeloxide efunden wurde, so daß dieser Verlauf als charakteristisch für as U^{5+}-Ion anzusehen ist.

Somit ist sichergestellt, daß die hier dargestellten Doppel- xide wirklich U^{5+} enthalten.

Tab. 24

T (°K)	$X_{(\frac{U^{4+} + U^{6+}}{2})_{korr}} \cdot 10^6$	
	I	II
83	3537	2118
2oo	2118	1545
298	1583	1263

Abb. 11



1/X-T-Diagramm

I berechnet für $MgO.UO_2UO_3$ mit den Suszeptibilitäts- werten eines UO_2-ThO_2 Mischkristalls mit 3o% UO_2

II berechnet für $MgO.UO_2.UO_3$ mit den Suszeptibilitäts- werten von reinem UO_2

III experimentelle Werte von $MgO.U_2O_5$

3. Vergleich der berechneten magnetischen Momente mit den gefundenen Werten

Das e i n e Aussenelektron des U^{5+}- Ions kann als 6d-oder 5f- Elektron vorliegen. Die Konfiguration $5f^1$ hat grössere Wahrscheinlichkeit, weil für die niederen Oxydationsstufen des Urans, U^{4+} und U^{3+}, die Konfiguration $5f^2$ bzw. $5f^3$ [2)3)4)] und für das mit U^{5+} isoelektronische Np^{6+} die Konfiguration $5f^1$ [7)8)9)] nachgewiesen ist. Es soll nun im folgenden untersucht werden, ob sich aus den hier gefundenen magnetischen Werten etwas über den Zustand des Uran(V)- Ions ausagen lässt.

Das magnetische Moment eines paramagnetischen Ions setzt sich aus dem Beitrag des Bahnmoments und Spinmoments zusammen. Dabei sind folgende einfache Fälle zu unterscheiden:

Die Kopplung von Bahn- und Spinmoment ist nicht sehr fest. Im Magnetfeld stellen sich dann beide Momente unabhängig voneinander ein (Russel-Saunders-Kopplung) und es gilt [66)]:

$$X_{Mol} = \frac{N\beta^2}{3kT} 4S(S+1) + L(L+1) \qquad (1a)$$

$$\mu_{eff} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \qquad (1b)$$

Wobei N = Loschmidtsche Zahl
ß = Bohrsche Magneton
k = Boltzmannsche Konstante
S = Gesamtspinquantenzahl
L = Gesamtbahnimpulsquantenzahl

Diese Beziehung wird mehr oder weniger annähernd befolgt von den Ionen der 2. und 3.Übergangsreihe (4d- und 5d- Elektronen[x)]) und in der 1.Übergangsreihe von den Ionen mit der Konfiguration $3d^6$, $3d^7$ und $3d^8$. Bei den ersten Elementen der 1.Übergangsreihe

x) Für Ionen mit 6d- Elektronen kann die Spin-Bahn-Kopplung so fest sein, dass ein Übergang zur jj- Kopplung möglich ist.

Ti - Mn ist die Kopplung zwischen Spin- und Bahnmoment sehr schwach, sodass die Bahnmomente durch das äussere Kristallfeld an ihrer freien Einstellbarkeit gehindert werden. Wirksam ist dann nur noch das Spinmoment und der Ausdruck (1b) vereinfacht sich zu:

$$\mu_{eff} = \sqrt{4S(S+1)} \quad \text{("spin-only-Wert")} \qquad (2)$$

Ist die Kopplung zwischen Bahn- und Spinmoment sehr fest, wie es bei den meisten Ionen mit 4f- Elektronen (Lanthaniden) der Fall ist, so bilden Spinmoment und Bahnmoment ein Gesamtmoment (jj- Kopplung), das sich im Magnetfeld einstellt. Es ergibt sich dann die Beziehung[66]:

$$Mol = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} J(J+1) + N\alpha \qquad (3)$$

wobei g = Landé- Faktor
J = Gesamtimpulsquantenzahl
$N\alpha$ = temperaturunabhängiger Paramagnetismus

Unter Vernachlässigung von $N\alpha$ berechnet sich das magnetische Moment nach:

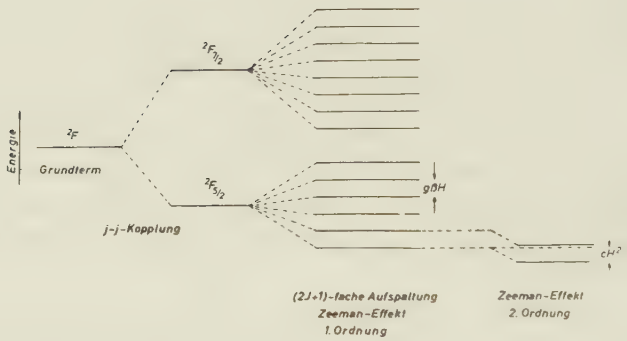
$$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)} \qquad (4)$$

Der temperaturunabhängige Paramagnetismus, TIP (= temperatur independent paramagnetism[67]), beruht auf einem Zeeman- Effekt 2.Ordnung[x] und kann als eine Art magnetische Polarisation im Ion durch das äussere Magnetfeld beschrieben werden. Das äussere Feld bewirkt eine Störung der Elektronenverteilung im Ion, wodurch dem Grundzustand ein kleiner Anteil von höheren Energiezuständen beigemischt wird. Dadurch wird die Energie der $(2J+1)$Komponenten des Grundterms um einen bestimmten Betrag proportional H^2 erniedrigt.

---

x) Der Zeeman- Effekt 2.Ordnung umfasst die Energieänderungen proportional H^2. Durch den Zeeman- Effekt 1.Ordnung, Energieänderung proportional H, wird im Magnetfeld jeder J- Term in $(2J+1)$Komponenten mit dem Abstand $g\beta H$ aufgespalten.

Abbildung 12



Termaufspaltung im Magnetfeld für ein f- Elektron.

Der Beitrag des TIP zur Gesamtsuszeptibilität ist im allgemeinen klein (5o - 1oo.10^{-6}) und liegt bei stark paramagnetischen Ionen innerhalb der Messfehler.

Die Gleichungen (3) und (4), die für gasförmige Ionen abgeleitet wurden, gelten in der Reihe der Lanthaniden (mit Ausnahme von Eu^{3+} und Sm^{3+}) sowohl für kristalline Verbindungen als auch für Lösungen. Diese Übereinstimmung zeigt, dass die Elektronen im 4f- Niveau gut abgeschirmt sind, und sich z.B. Einflüsse des Kristallfeldes kaum auswirken. Die 5f- Elektronen, deren Wellengleichungen eine grössere räumliche Ausdehnung als die der 4f-Elektronen haben, sind, wie auch durch die Analyse der Hyperfeinstruktur der paramagnetischen Resonanzabsorption bei U^{3+} [1] und Np^{6+} [9] bewiesen werden konnte, dagegen weit weniger abgeschirmt, sodass eine Beeinflussung des magnetischen Moments durch das Kristallfeld oder durch antiferromagnetische Wechselwirkung möglich ist.

Schliesslich ist noch der Fall zu betrachten, dass der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und den höheren J- Termen nicht mehr sehr viel grösser als die thermische Energie kT ist (mittlere Multiplettabstände). Dann ist eine Temperaturverteilung über die verschiedenen J- Terme zu berücksichtigen und der Ausdruck (3) wird durch Einführung des Bolzmann'schen - Satzes sehr kompliziert. Das magnetische Moment ist dann temperaturabhängig. Beispiele hierfür sind Eu^{3+} und Sm^{3+}.

Berechnet man nun nach den Gleichungen (2) und (4) die magnetischen Momente für das freie Elektron des U^{5+}, so ergeben sich folgende Werte:

ür die Konfiguration $6d^1$, Grundterm $^2D_{3/2}$, nach (4)

μ = 1,55 B.M.

ach (2) "spin-only" μ = 1,73 B.M.

ür die Konfiguration $5f^1$, Grundterm $^2F_{5/2}$, nach (4)

μ = 2,54 B.M.

Die gefundenen Momente der hier untersuchten Uran(V)- Doppelxide stimmen mit keinem dieser berechneten Werte überein. Dies eigt, dass keiner der angeführten Idealfälle vorliegt. Eine Erniedrigung des Paramagnetismus des U^{5+}- Ions durch Austauschwechselirkungen (Antiferromagnetismus), wie man aufgrund der hohen - Werte vermuten könnte, scheidet mit Sicherheit aus, da die Susceptibilitäten bei diamagnetischer Verdünnung der Verbindungen eutlich abnehmen, vgl. die Systeme Li_2O - U_2O_5 und PbO - U_2O_5 . 86, 87 und 9o.

Charakteristisch für das magnetische Verhalten dieser ran(V)- Doppeloxide ist nun, dass die Momente für die einzelnen erbindungen recht verschieden sind und auch die Temperaturabängigkeit deutliche Unterschiede zeigt. Daraus geht hervor, dass tärke und Symmetrie des Kristallfeldes von grossem Einfluss auf as Moment des U^{5+}- Ions sind. Einen weiteren Hinweis für diesen influss liefern die Messungen von R ü d o r f f und e u t n e r [13)14)] an Na_3UF_8. Diese Verbindung kristallisiert n einem tetragonal verzerrten Fluoritgitter, in dem die U^{5+}-

Ionen von 8 F^--Ionen in Form eines Würfels umgeben sind. Hinsichtlich der Koordinationszahl ist die Fluorverbindung also mit den im CaF_2-Gitter kristallisierenden Doppeloxiden z.B. $o,5Li_2O.U_2O_5$ oder $MgO.U_2O_5$ zu vergleichen. Für die magnetischen Momente ergeben sich jedoch bei der Fluorverbindung beträchtlich höhere Werte:

μ_{eff}-Werte für Na_3UF_8

T (°K)	77	195	293	373	453
μ_{eff}(BM)	1,48	1,74	1,86	1,93	1,99

Für den annähernd gradlinigen Teil der 1/X-T-Kurve oberhalb 195°K berechnet sich mit dem verhältnismässig niederen Θ-Wert von -150°K nach Curie-Weiss ein Moment von 2,29 B.M. Beim Uebergang von den Oxiden zu den Fluoriden steigt also das Moment infolge Aenderung der Kristallfeldstärke beträchtlich an und erreicht einen Wert, der wesentlich über den für die Konfiguration $6d^1$ nach (2) oder (4

berechneten Momenten liegt.

Schliesslich ist auch der Vergleich mit dem magnetischen Verhalten des isoelektronischen Np^{6+}, für das die Konfiguration $5f^1$ gesichert ist [7)8)9)], aufschlußreich. Die 1/X-T-Kurven der bisher untersuchten Np^{6+}-Verbindungen, NpF_6 und $NaNpO_2(CH_3COO)_3$ zeigen einen ähnlichen hyperbelartigen Verlauf wie die der U^{5+}-Verbindungen. Auch bei Np^{6+} macht sich die Stärke und Symmetrie des Kristallfeldes stark bemerkbar. Für NpF_6 mit oktaedrischer Symmetrie berechnet sich bei 300°K ein μ_{eff} = 1,04 B.M., für $NaNpO_2(CH_3COO)_3$ mit axialer Symmetrie (NpO_2^{2+}-Gruppe) μ_{eff} = 2,00 B.M.[+]).

Nach diesen Betrachtungen und Vergleichen ist die Annahme sehr wahrscheinlich, daß auch U^{5+} die Konfiguration $5f^1$ besitzt.

[+]) mit Θ = - 51,5°K ergibt sich μ = 2,19 B.M.

4. Einfluss der Koordinationszahl auf den Magnetismus des U^{5+}-Ions.

Für alle bisher untersuchten ternären Uran(V)oxide liegen im 1/X-T- Diagramm die Messpunkte nicht auf einer Curie-Weiss' schen Geraden sondern auf einem zum Ursprung hin gekrümmten Hyperbelast. Die Gleichung der Hyperbel lautet:

$$X_{Mol} = \frac{C}{T} + A \qquad (5)$$

Gleichung (5) ist mit der Langevin-Debye- Formel[67]

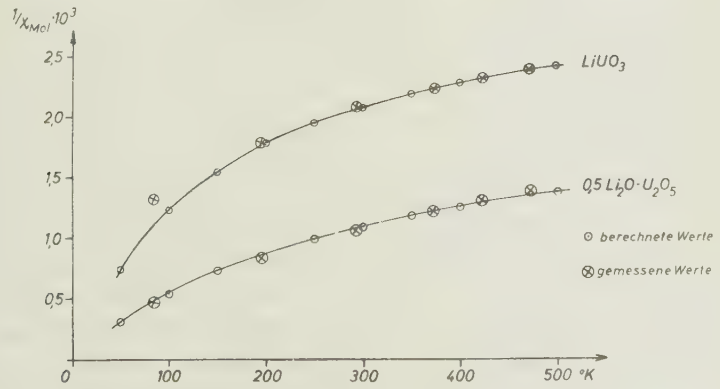
$$X_{Mol} = \frac{N\beta^2\mu_{eff}^2}{3kT} + N\alpha \qquad (6)$$

identisch[x].

Nach Gleichung (5) bzw. (6) wird die Molsuszeptibilität in einen temperaturabhängigen und einen temperaturunabhängigen Teil, TIP, zerlegt.

Es gelang nun den experimentell ermittelten Kurvenverlauf durch Gleichungen der Form (5) zwischen 473 und 195°K, teilweise auch von 473 bis 84°K, mit einer Genauigkeit von ± 5% wiederzugeben. In Abbildung 13 sind am Beispiel von $LiUO_3$ und $0{,}5Li_2O.U_2O_5$ die berechneten Kurven den experimentellen Werten gegenübergestellt.

Abbildung 13



Nach Gleichung (5) berechnete Temperaturabhängigkeit der Molsuszeptibilität und experimentelle Werte.

x) setzt man für $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$ (4), so geht Gleichung (6) in (4) über.

In der folgenden Tabelle 25 sind für die ternären Uran(V)-oxide die nach Gleichung (5) aus den experimentell ermittelten $X_{U^{5+}}$- Werten berechneten Konstanten C und A, sowie die Kristallstruktur, Koordinationszahl und Θ- Werte zusammengestellt.

Tabelle 25

Zusammenstellung der nach Gleichung (5) berechneten Konstanten C und A, der Kristallstrukturen, Koordinationszahlen und Θ- Werte für die ternären Uran(V)oxide.

Verbindung	C	A($1o^6$)	Struktur	KZ	Θ (^oK)
$LiUO_3$	o,o5o	315	rhomboedr.def. Perowskit oder Ilmenit	6	- 75o
$NaUO_3$	0,058	380	rhomb.def. Perowskit	6	- 375
KUO_3	0,07	515	kub.Perowskit	6	- 450
$RbUO_3$	0,o6	430	kub.Perowskit	6	- 490
Li_3UO_4	0,o45	285	unbekannt		- 750
Li_7UO_6	0,o38	295	unbekannt		- 800
$0,54_5Li_2O.U_2O_5$	0,138	450	CaF_2- Überstruktur	8	- 310
$0,5Li_2O.U_2O_5$	0,140	450	CaF_2- Überstruktur	8	- 300
$0,47_5Li_2O.U_2O_5$	0,160	440	CaF_2- Überstruktur	8	- 275
$0,45Li_2O.U_2O_5$	0,175	400	CaF_2- Überstruktur	8	- 265
$0,15_4Li_2O.U_2O_5$	0,12	350	trigonale U_3O_8 Struktur		- 360
$0,14_3Li_2O.U_2O_5$	0,10	390	trigonale U_3O_8 Struktur		- 390

Fortsetzung von Tabelle 25:

Verbindung	C	A(10^6)	Struktur	KZ	Θ (^oK)
$MgO.U_2O_5$	0,16	415	CaF_2- Typ	8	- 340
$CdO.U_2O_5$	0,133	415	CaF_2- Typ	8	- 425
$1,5PbO.U_2O_5$	0,11	380	CaF_2- Überstruktur		- 470
$1,75PbO.U_2O_5$	0,07	370	CaF_2- Überstruktur		- 520
$2PbO.U_2O_5$	0,05	350	Pyrochlorstruktur	6	- 700
$2,5PbO.U_2O_5$	0,055	285	rhomboedr.def. Pyrochlorstruktur	6	- 600
$NaNpO_2(CH_3COO)_3$ [68]	o,425	240	$P2_13$ - kubisch	8 (def.)	- 51,5
NpF_6 [7)69]	0,0343	384	Pnma - D_{2h}^{16}	6	kann nicht ausgewertet werden.

A. Temperaturunabhängiger Paramagnetismus A

Aus der Tabelle 25 ist zu entnehmen, dass der TIP, die Konstante A, bei allen Uran(V)- Doppeloxiden in der gleichen Grössenordnung liegt; als Mittelwert kann ein $A = 400.10^{-6}$ c.g.s. angenommen werden. Dieser Wert liegt beträchtlich über den bei anderen paramagnetischen Verbindungen gefundenen TIP- Anteilen, die gewöhnlich nur wenige Prozente der Molsuszeptibilität betragen und zwischen 50 und 100. 10^{-6} c.g.s. liegen.

Für die beiden mit den Uran(V)- Verbindungen isoelektronischen Neptunium(VI)- Verbindungen NpF_6 und $NaNpO_2(CH_3COO)_3$ berechnen sich jedoch ebenfalls mit 384 bzw. 240.10^{-6} c.g.s. grössere Werte. Nach E i s e n s t e i n und P r y c e [7)] sprechen diese hohen TIP- Werte dafür, dass die Multiplettabstände bei dem Np^{6+}- Ion nicht mehr als sehr viel grösser als kT betrachtet werden können; die überschlagsmässige Rechnung ergibt,

dass für eine TIP von 300.10^{-6} der Multiplettabstand kleiner als 5000 cm^{-1} sein muss.

Der hohe TIP- Anteil der ternären Uran(V)oxide spricht ebenfalls für kleine Multiplettabstände. Diese Abstände können gewöhnlich aus spektroskopischen Daten entnommen werden. Leider liegen für Uran(V)- Verbindungen noch keine Angaben vor, sodass man allein auf die von M c G l y n n und S m i t h [8] angeführten Werte angewiesen ist. Diese Autoren versuchten das Termschema für das UO_2^+ und das NpO_2^{++}- Ion zu berechnen. Der kleinste Multiplettabstand, $^2\Phi_{5/2} - {}^2\Delta_{3/2}$, ergibt sich dabei zu ca. 2000 cm^{-1} und ist damit schon, ähnlich wie im Falle von Eu^{3+} und Sm^{3+}, vergleichbar mit kT (bei 293°K ist kT = 205 cm^{-1}).

B. Curie - Konstante C

Die in Tabelle 25 angeführten Curie - Konstanten C liegen zwischen 0,05 und 0,175 c.g.s. Die C- Werte der verschiedenen ternären Uran(V)oxide gruppieren sich nun deutlich um zwei Mittelwerte, je nachdem, ob das Uran(V)- Ion die Koordinationszahl 6 oder 8 gegenüber Sauerstoff hat. Die C- Werte liegen bei
C 0,05 c.g.s. für Uran(V) in der Koordinationszahl 6,
wie es in den Verbindungen mit Perowskitstruktur $NaUO_3$, KUO_3, $RbUO_3$ und wahrscheinlich auch $LiUO_3$ der Fall ist. Die Werte liegen bei
C 0,15 c.g.s. für Uran(V) in der Koordinationszahl 8,
wie sie in den Verbindungen mit Fluoritstruktur $MgO \cdot U_2O_5$ und $CdO \cdot U_2O_5$ auftritt.
Das magnetische Verhalten des Uran(V)- Ions wird also durch die Symmetrie des Kristallfeldes stark beeinflusst.

Bei den Neptunium(VI)- Verbindungen zeigt sich in ähnlicher Weise eine Abhängigkeit der Curie- Konstanten von der Koordinationszahl des Np(VI)- Ions:

Für NpF_6, mit Np(VI) in der Koordinationszahl 6 gegenüber Fluor, berechnet sich mit $C = 0{,}034_3$ ein etwas kleinerer Wert als für die Verbindungen mit Uran(V) in der Koordinationszahl 6 gefunden wurde. Bei einem Vergleich der bei Fluoriden einerseits und Oxiden andererseits gefundenen Werten ist auch, zumal die Verbindungen verschiedene Zentralionen besitzen, keine bessere Übereinstimmung zu erwarten.

In $NaNpO_2(CH_3COO)_3$ ist das Np(VI) von 8 Sauerstoffen umgeben, davon sind jedoch zwei näher als die anderen, und es liegt eine lineare NpO_2^{++} - Gruppierung vor. Das für $NaNpO_2(CH_3COO)_3$ gefundene C = o,425 kann deshalb nicht mit dem für Uran(V) in der Koordinationszahl 8 ermittelten Wert verglichen werden, denn im Fluoritgitter, das die betreffenden ternären Uran(V)oxide besitzen, haben alle 8 Sauerstoffe den gleichen Abstand zu Uran.

Aus der oben gefundenen Abhängigkeit der Curie- Konstanten von der Koordinationszahl des U^{5+}- Ions kann nun bei Verbindungen mit unbekannter Struktur auf die Koordinationszahl des Urans geschlossen werden:

Die Kristallstruktur der kubischen Li_2O-U_2O_5- Phase konnte aufgrund der röntgenographischen Untersuchungen und der Dichtemessungen nicht mit Sicherheit festgestellt werden (siehe S, 76). Die für $o,54_5 Li_2O.U_2O_5$, $o,5Li_2O.U_2O_5$, $o,47_5 Li_2O.U_2O_5$ und $o,45Li_2O.U_2O_5$ berechneten Curie- Konstanten $C = o,13_8$; o,14; o,16 und $o,17_5$ zeigen nun, dass die U^{5+}- Ionen die Koordinationszahl 8 haben müssen, wie es im CaF_2-Gitter der Fall ist.

Wie auf Seite 79 ausgeführt wurde, liess sich bei dem Blei-Uran(V)oxid 2 $PbO.U_2O_5$ weder durch Strukturuntersuchungen noch durch Dichtemessungen zwischen den beiden möglichen Strukturen - Überstruktur vom Fluorit - Typ oder Pyrochlorstruktur - entscheiden. Aus der berechneten Curie- Konstanten von C = o,o5 folgt nun, dass das Uran(V)- Ion oktaedrisch von Sauerstoff umgeben sein muss, was nur in der Pyrochlorstruktur möglich ist. Mit sinkendem PbO- Gehalt der Präparate nimmt die Curie- Konstante zu in Richtung auf die Koordinationszahl 8, was mit dem bereits durch Dichtemessungen festgestellten Übergang von der Pyrochlor in eine CaF_2- Struktur in Einklang steht.

Für die beiden Lithium- Verbindungen Li_3UO_4 und Li_7UO_6, deren Kristallstrukturen noch unbekannt sind, kann schliesslich aus den Werten der Curie- Konstanten C = o,o45 bzw. o,o38 geschlossen werden, dass das Uran(V)- Ion in der Koordinationszahl 6 vorliegen sollte.

C. Theoretische Berechnung der Suszeptibilität für $5f^1$.

Eine Berechnung der magnetischen Suszeptibilität unter Berücksichtigung der Einflüsse der Kristallfeldsymmetrie liegt für das Uran(V)- Ion noch nicht vor. Für das Np(VI)- Ion führten Gruen und Hutchinson [68] diese Berechnungen sowohl für ein kubisches als auch für ein axiales Kristallfeld für verschiedene Annahmen über die Stärke des Kristallfeldes und der Stärke der Spin - Bahn - Kopplung durch.

Von den dort berechneten Ausdrücken für die Molsuszeptibilität kommt die Gleichung:

$$\chi_{Mol} = \frac{0{,}088}{T} + \frac{1{,}795}{\lambda} \qquad (7)$$

den hier experimentell gefundenen Werten für U^{5+} am nächsten. Dabei bedeutet λ die Aufspaltung des Grundterms im Kristallfeld.

Der Berechnung der Gleichung (7) liegen folgende Annahmen zugrunde:

1.) Elektronenkonfiguration $5f^1$, Grundterm ^2F
2.) kubische Kristallfeldsymmetrie
3.) die Spin-Bahn-Kopplungskonstante und die Aufspaltung des Grundterms im Kristallfeld sind ungefähr gleich.

Mit dem bei den ternären Uran(V)oxiden gefundenen Mittelwert von $A = 400 \cdot 10^{-6}$ ergibt sich die Aufspaltung des Grundterms im Kristallfeld, λ, zu:

nach Gleichung (9): $\lambda \simeq 4500\ cm^{-1}$

Da sowohl für das Uran(V)- als auch für das Neptunium(VI)- Ion für die spin-Bahn-Kopplungskonstante ein Wert in der Grösse von etwa $2000\ cm^{-1}$ angenommen werden kann [68), 8)], ist mit diesen λ - Werten die Voraussetzung des Punktes 3.), die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ist kleiner oder von gleicher Grösse wie λ, auch für das Uran(V)- Ion erfüllt.

Ein weiterer Anhaltspunkt für das Vorliegen der Elektronenkonfiguration $5f^1$ bei Uran (V) kann schliesslich darin gesehen werden, dass sich aus den Curie- Konstanten der ternären Uran(V)-oxide ähnliche g- Werte errechnen, wie sie sich bei der paramagnetischen Resonanzabsorptionsmessung an NpF_6 ergeben.

Nach Hutchinson und Weistock [9] kann zur Berechnung des Landé- Faktors, g, bei NpF_6 folgende Gleichung

$$\frac{C}{T} = \frac{N\beta^2}{3kT} g^2 S(S + 1) \qquad (8)$$

verwendet werden. Mit S = 1/2 berechnet sich nach Gleichung (8) für NpF_6 ein g = o,621; gemessen wurden ein Wert von g = o,6o4, der mit der Konfiguration $5f^1$ in einem oktaedrischen Kristallfeld vereinbar ist.

Führt man die Berechnung der g-Werte in entsprechender Weise bei den Uran(V)- Doppeloxiden, in denen das Uran(V) oktaedrisch von Sauerstoff umgeben ist, durch, so ergeben sich folgende Werte:

$LiUO_3$ g = $o,73_o$

$NaUO_3$ g = $o,78_6$

KUO_3 g = $o,86_4$

$RbUO_3$ g = $o,8o_o$

Diese Übereinstimmung ist befriedigend, da die g- Werte von der Kristallfeldsymmetrie stark abhängig sind. Wie stark die g- Werte von der Kristallfeldsymmetrie beeinflusst werden, ersieht man daraus, dass sich für NpO_2^{++} und UO_2^{+} mit axialer Symmetrie bei Annahme der Konfiguration $5f^1$ folgende g- Werte errechnen:

$$g_{\parallel} = 4; \quad g_{\perp} = 0; \quad g_{\parallel}^2 + g_{\perp}^2 = 16$$

5. Zur Konstitution des Triuran-oktoxids

Triuran-oktoxid kann entweder als $UO_2 \cdot 2UO_3$ (I) oder als $U_2O_5 \cdot UO_3$ (II) aufgefasst werden. Frühere Kristallstrukturbestimmungen [20) 70)] sprachen für die Auffassung als Uran(IV,VI)-oxid, während Dawson und Lister [64)] ebenso wie Haraldsen und Bakken [71)] auf Grund der verhältnismässig niedrigen Suszeptibilität von U_3O_8 der Formulierung (II) mit Uran in den Oxydationsstufen +5 und +6 den Vorzug gaben. Zu der Formulierung $U_2O_5 \cdot UO_3$ kommt auch Andresen [32)] auf Grund einer neuen Strukturbestimmung mit Hilfe von Neutronenbeugung.

Nachdem jetzt durch die vorliegenden Untersuchungen reichlich Material über den Magnetismus des Uran(V)- Ions zur Verfügung steht, erscheint es aussichtsreich, die an U_3O_8 erhaltenen magnetischen Werte in Hinblick auf die Konstitution des Oxids auszuwerten.

Nach Dawson und Lister [64)] soll U_3O_8 im gesamten Temperaturbereich bis $T = 554^oK$ das Curie-Weiss'sche Gesetz nicht befolgen. Die Autoren haben aber bei ihren Werten die diamagnetische Korrektur unberücksichtigt gelassen.

Berechnet man nun aus den in der zitierten Arbeit angegebenen Grammsuszeptibilitäten die Molsuszeptibilitäten für die Zusammensetzung $UO_{2,5} \cdot 0,5UO_3$ unter Berücksichtigung des temperaturunabhängigen paramagnetischen Beitrags von $0,5UO_3$ [63)] und der diamagnetischen Korrektur für $UO_{2,5}$ [62)], so ergeben sich die in Tabelle 26 angegebenen Werte. Zum Vergleich sind einige Daten von $0,14_3Li_2O.U_2O_5$, das in einer trigonalen U_3O_8- Struktur kristallisiert (siehe Seite 25), in der Tabelle angegeben.

Tabelle 26

Molsuszeptibilität, μ_{eff}- und μ- Werte für $UO_{2,5}.0,5UO_3$ und $0,14_3Li_20.U_2O_5$

A = $UO_{2,5}.0,5UO_3$ B = $0,14_3Li_20.U_2O_5$

T (°K)	$X_{Mol_{korr}}.10^6$		μ_{eff} (B.M.)	
	A	B	A	B
84		1387		0,97
90	1398		1,00	
195		889		1,18
197	897		1,19	
293	708	739	1,29	1,32
335	653		1,32	
373		668		1,42
398	598		1,38	
423		621		1,45
447	560		1,42	
473		590		1,50
497	501		1,49	

Die Werte genügen dem Curie-Weiss'schen Gesetz erst oberhalb T = 195°K. Der gesamte Kurvenverlauf lässt sich, analog wie bei den ternären Uran(V)oxiden, durch einen zum Ursprung hin gekrümmten Hyperbelast im 1/X-T- Diagramm darstellen.

Die Molsuszeptibilität kann, wie auf Seite 101 ausgeführt wurde, in einen temperaturunabhängigen und einen temperaturabhängigen Teil nach Gleichung (5)

$$\tilde{X}_{Mol} = \frac{C}{T} + A$$

zerlegt werden. Für $UO_{2,5}.0,5UO_3$ ergibt sich die Gleichung zu:

$$X_{Mol} = \frac{0,12}{T} + 295.10^{-6}$$

Die Konstanten C und A liegen damit bei ähnlichen Werten wie sie für die Lithium- Uran(V)oxide mit trigonaler U_3O_8- Struktur gefunden wurden (siehe Tabelle 25, Seite 1o2).

Die ähnlichen Werte für C zeigen, dass die U^{5+}- Ionen in den trigonalen Lithium- Uran(V)oxiden die gleiche Koordinationszahl haben wie die magnetisch wirksamen Uranatome im rhombischen U_3O_8, was auf Grund der nahen Verwandtschaft der beiden Strukturen auch zu erwarten ist.

Somit besteht hinsichtlich des allgemeinen magnetischen Verhaltens wie auch hinsichtlich der Grösse der Werte weitgehend Übereinstimmung zwischen U_3O_8 und $0,14_3Li_2O.U_2O_5$. Da in der Lithiumverbindung mit Sicherheit fünfwertiges Uran vorliegt, dürfte die Frage nach der Konstitution des U_3O_8 jetzt auch auf Grund der magnetischen Messungen im Sinne der Formulierung $U_2O_5.UO_3$ beantwortet sein.

V. Experimenteller Teil.

A. Darstellung und Analyse der Verbindungen

1. Analysenmethoden

Die zu analysierenden ternären Uran(V)oxide liessen sich mit halbkonzentrierter Salpetersäure mehr oder weniger leicht in Lösung bringen. Nur die Blei- Uran(V)oxide mussten bis zur vollständigen Lösung längere Zeit mit heisser konzentrierter Salpetersäure behandelt werden.

a) Gesamturanbestimmung [72]

Die Bestimmung wurde gravimetrisch durch Fällen mit Oxychinolin durchgeführt. Die schwach essigsaure mit Ammonacetat abgepufferte Lösung wurde in der Siedehitze mit einem Überschuss einer Lösung von Oxin in Methanol versetzt. Nach 24 Stunden wurde der rotbraune Niederschlag auf einer Glasfritte gesammelt, mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen, bei 135°C im Trockenschrank getrocknet und als $UO_2(Ox)_2.(OxH)$ ausgewogen.

b) Bestimmung der Oxydationsstufe

Die Substanz wurde in einem Überschuss von heisser schwefelsaurer 0,1n Cer(IV)sulfatlösung gelöst und mit einer, auf die Cer(IV)sulfatlösung eingestellten, n/30 Eisenammonsulfatlösung (2n schwefelsauer) gegen Ferroin zurücktitriert.

c) Magnesiumbestimmung

Bei den Magnesium- Uran(V)oxiden wurde nach der Gesamturanbestimmung im Filtrat das Magnesium mit Oxin gefällt [19]. Dazu wurde die Lösung mit Ammoniak und in der Siedehitze mit methanoli-

scher Oxin- Lösung versetzt. Der gelbgrüne Niederschlag (eine Braunfärbung zeigt eine unvollständige Abtrennung des Urans an) wurde auf einer Glasfritte gesammelt, sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen, bei 135°C getrocknet und als $Mg(Ox)_2$ ausgewogen.

d) Cadmiumbestimmung

Zur Bestimmung des Cadmiums in den Cadmium- Uran(V)oxiden musste das Uran vorher als Ammoniumdiuranat abgetrennt werden. In der schwach salpetersauren Lösung wurde mit Ammoniak das Ammoniumdiuranat gefällt. Nach nochmaligem Umfällen konnten Uran und Cadmium getrennt mit Oxin bestimmt werden. Bei der Cadmiumbestimmung wurde wie bei der Magnesiumbestimmung verfahren und das Cadmium als $Cd(Ox)_2$ ausgewogen.

e) Bleibestimmung

Blei liess sich als $PbSO_4$ bestimmen. Die mit konzentrierter Salpetersäure in Lösung gebrachten Doppeloxide wurden drei Mal mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht. Der Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, das $PbSO_4$ abgesaugt, getrocknet und als $PbSO_4$ ausgewogen. Der Gesamturangehalt konnte im Filtrat mit Oxin bestimmt werden.

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

UO_3:

Als Ausgangsprodukt diente Uranylnitrat p.A., Merck. Es wurde in Wasser gelöst und in der Hitze mit Ammoniak Ammoniumdiuranat ausgefällt und nochmals umgefällt. Der Niederschlag wurde bei 130°C getrocknet und fein pulverisiert im Sauerstoffstrom bei 300 - 350°C zersetzt. Das orangerote UO_3 wurde 36 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und dazwischen mehrmals pulverisiert.

UO_2:

Urandioxid wurde aus U_3O_8, das durch Glühen von UO_3 bei 700 - 800°C dargestellt war, durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei 800 -

850°C dargestellt. Die Glühzeit betrug 6 - 8 Stunden. Die Reduktionstemperatur wurde möglichst niedrig gehalten, um ein reaktionsfähiges Oxid zu erhalten. Die Wasserstoffreinigungsanlage war mit dem BTS - Katalysator der Firma BASF, Natronkalk und Phosphorpentoxid auf Kieselgur beschickt.

Uranate(VI):

Die Darstellung der Uranate(VI) ist in der folgenden Tabelle 27 zusammengestellt. Ausser UO_3 wurden dabei folgende Substanzen in käuflicher analysenreiner (oder chemisch reiner) Form eingesetzt: Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, $Mg(NO_3)_2.6H_2O$, $Mg(C_2H_3O_2)_2.4H_2O$, $CaCO_3$, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, ZnO, $CdCO_3$, HgO, PbO (gelb), $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ und $UO_2(C_2H_3O_2)_2.2H_2O$. Die Reaktionspartner wurden innig verrieben und in Korundtiegeln im Sauerstoffstrom getempert. Das Erhitzen wurde jeweils mehrmals unterbrochen, um die Reaktionsprodukte erneut zu verreiben. Die Darstellung der Uranate(VI) erfolgte ausserdem bei möglichst niedriger Reaktionstemperatur, um reaktionsfähige Präparate zu erhalten.

Tabelle 27

Darstellung der Uranate(VI)

Verbindung	Farbe	Ausgangsstoffe	Reaktionszeit(Std.)	Reaktionstemp. (°C)
Li_2UO_4	rosa-orange	$Li_2CO_3+UO_3$	48	350 - 700
$Li_2U_2O_7$	gelb-orange	$Li_2CO_3+UO_3$	72	350 - 700
$Li_2U_3O_{10}$	gelb	$Li_2CO_3+UO_3$	90	350 - 680
Na_2UO_4	orange	$Na_2CO_3+UO_3$	80	350 - 700
$Na_2U_2O_7$	gelb-orange	$Na_2CO_3+UO_3$	80	350 - 650
$Na_2U_3O_{10}$	gelb-braun	$Na_2CO_3+UO_3$	70	350 - 680
K_2UO_4	gelb-orange	$K_2CO_3+UO_3$	90	350 - 690
$K_2U_2O_7$	gelb-orange	$K_2CO_3+UO_3$	80	350 - 680
$K_2U_3O_{10}$	gelb-orange	$K_2CO_3+UO_3$	80	350 - 680
$3MgO.UO_3$ [x)]	gelb-orange	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$ + $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$	80	400 - 700

Fortsetzung von Tabelle 27:

Verbindung	Farbe	Ausgangsstoffe	Reaktionszeit(Std.)	Reaktionstemp. (°C)
$2MgO.UO_3$ x)	gelb-orange	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$ + $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$	80	400 - 700
$MgUO_4$ x)	gelb-orange	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$ + $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$	80	350 - 680
"MgU_2O_7" x) ($MgUO_4$+ MgU_3O_{10})	gelb-orange	$Mg(C_2H_3O_2)_2.4H_2O$+ $UO_2(C_2H_3O_2)_2.2H_2O$	70	350 - 650
$2CaO.UO_3$	grünlich-gelb	$CaCO_3$+UO_3	70	300 - 700
$CaUO_4$	grünlich-gelb	$CaCO_3$+UO_3	70	300 - 660
Sr_2UO_5 x)	gelb-braun	$Sr(NO_3)_2$+UO_3	70	200 - 700
$SrUO_4$ x)	grünlich-gelb	$Sr(NO_3)_2$+UO_3	70	300 - 660
$BaUO_4$ x)	orange	$Ba(NO_3)_2$ + $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$	80	300 - 700
$ZnUO_4$	orange-braun	ZnO +UO_3	100	250 - 680
$3CdO.UO_3$	bräunlich	$CdCO_3$+UO_3	70	350 - 680
$2CdO.UO_3$	oramge	$CdCO_3$+UO_3	70	350 - 700
$CdUO_4$	orange	$CdCO_3$+UO_3	80	400 - 800
$HgUO_4$	orange	HgO +UO_3	70	350 - 450
$PbUO_4$	orange-rot	PbO + UO_3	90	350 - 750

Bei den mit x) bezeichneten Präparaten wurden die Ausgangsprodukte in Wasser gelöst, zur Trockne eingedampft und im Sauerstoffstrom getempert.

$BaUO_3$:

Es wurde nach Angaben von P f i t z e r [19] durch Reduktion von $BaUO_4$ im Wasserstoffstrom bei 1100°C dargestellt.

Niob- und Tantalverbindungen:

Als Ausgangsprodukte dienten: Li_2CO_3 reinst, Na_2CO_3 p.A., K_2CO_3 p.A., $CdCO_3$ reinst, Nb_2O_5 99 - 99,5% der Fa.Franke und Ta_2O_5 98 - 99% der Fa. Fluka. Die innig gemischten Reaktionspartner wurden in Korundtiegeln an der Luft getempert (60 - 100 Stunden bei 800 - 850°C). Das Erhitzen wurde jeweils mehrmals unterbrochen, um die Reaktionsprodukte erneut zu verreiben.

3. Darstellung und Analyse der ternären Uran(V)oxide

Die Präparate wurden durch Tempern der Reaktionspartner in Quarzampullen, die im Hochvakuum evakuiert waren, dargestellt. Im Allgemeinen fanden Quarzampullen mit Korundeinsatz Verwendung. Sie erwiesen sich deshalb als besonders vorteilhaft, da durch die Korundtiegel grosse Teile der Quarzwand vor dem Angriff durch verdampfende Oxidanteile geschützt waren, und die Reaktionszeit dadurch wesentlich gesteigert werden konnte. Die Ausgangsprodukte wurden vorher in einer Achatreibschale sorgfältig verrieben.

Die Doppeloxide fielen als mehr oder weniger stark gesinterte polykristalline Produkte an.

Die Darstellung und Bestimmung der Oxydationsstufe ist in Tabelle 28 zusammengestellt, die Analysendaten in der nachfolgenden Tabelle 29.

Tabelle 28

Darstellung und Bestimmung der Oxydationsstufe

für die Uran(V)— Doppeloxide .

Berechnete Zusammensetzung des Reaktionsproduktes	Ausgangsstoffe	Reaktionszeit (Std)	temp. (°C)	Einwaage (mg)	Verbrauch an ml n/10 Ce^{4+}-sulfat-Lösung	Oxydationsstufe
$LiUO_3$	$Li_2UO_4+UO_2$	9o	65o	61,4 70,0	2,18 2,43	4,96 4,98
$0,75Li_2O.U_2O_5$	$2Li_2UO_4+4UO_2$ + $Li_2U_2O_7$	72	8oo	63,6 64,6	2,14 2,18	5,o2 5,o2
$0,66Li_2O.U_2O_5$	$Li_2UO_4+3UO_2$ + $Li_2U_2O_7$	72	800	64,6 63,1	2,28 2,23	4,98 5,04
$0,62_5Li_2O.U_2O_5$	$2Li_2UO_4+8UO_2$ + $3Li_2U_2O_7$	66	800	76,2 66,2	2,71 2,34	4,98 4,98
$0,60Li_2O.U_2O_5$	$Li_2UO_4+5UO_2$ + $2Li_2U_2O_7$	4o	800	66,2 68,0	2,45 2,40	4,94 4,98
$0,54_5Li_2O.U_2O_5$	$Li_2UO_4+11UO_2$ + $5Li_2U_2O_7$	120	800	62,3 61,9	2,21 2,16	4,98 5,00
$0,5Li_2O.U_2O_5$	$Li_2U_2O_7+ 2UO_2$	72	800	71,6 79,4	2,46 2,72	5,02 5,02
$0,47_5Li_2O.U_2O_5$	$10Li_2U_2O_7+23UO_2$ + $Li_2U_3O_{10}$	66	800			
$0,42_8Li_2O.U_2O_5$	$Li_2UO_4+7UO_2$ + $2Li_2U_3O_{10}$	73	800	60,1 66,6	2,18 2,40	4,97 4,97
$0,37_5Li_2O.U_2O_5$	$Li_2U_2O_7+8UO_2$ + $2Li_2U_3O_{10}$	73	800	64,9 66,2	2,26 2,30	5,02 5,00
$o,33Li_2O.U_2O_5$	$Li_2U_3O_{10}+3UO_2$	41	800	70,4 75,6	2,40 2,61	5,o2 5,o2
$0,25Li_2O.U_2O_5$	$Li_2U_3O_{10}+UO_3$ + $4UO_2$	69	750	84,0 72,4	3,02 2,54	4,99 5,04

Fortsetzung von Tabelle 28:

Berechnete Zusammensetzung des Reaktionsproduktes	Ausgangsstoffe	Reaktionszeit (Std)	Reaktionstemp. (°C)	Einwaage (mg)	Verbrauch an ml n/10 Ce^{4+} sulfat-Lösung	Oxydationsstufe
$0,20Li_2O.U_2O_5$	$Li_2U_3O_{10}+2UO_3$ + $5UO_2$	69	750	64,8	2,29	5,01
$0,15_4Li_2O.U_2O_5$	$2Li_2U_2O_7+9UO_3$ + $13UO_2$	60	800	70,0 62,3	2,50 2,23	5,00 5,00
$0,14_3Li_2O.U_2O_5$	$Li_2U_2O_7+5UO_3$ + $7UO_2$	42	800	71,5	2,59	4,99
$0,12_5Li_2O.U_2O_5$	$Li_2U_3O_{10}+5UO_3$ + $8UO_2$	48	800	84,4 84,6	2,98 3,00	5,01 5,01
$0,06_6Li_2O.U_2O_5$	$Li_2U_3O_{10}+12UO_3$ + $15\ UO_2$	48	800	96,2 75,2	3,44 2,69	5,00 5,00
$0,05Li_2O.U_2O_5$	$Li_2U_3O_{10}+17UO_3$ + $20UO_2$	24	800	67,8 93,8	2,45 3,34	4,99 5,01
$0,04Li_2O.U_2O_5$	$Li_2U_3O_{10}+22UO_3$ + $25UO_2$	24	800	137,1 144,2	4,87 5,05	5,01 5,03
$0,60Na_2O.U_2O_5$	$Na_2UO_4+ 5UO_2$ + $2Na_2U_2O_7$	4o	800	63,1 71,6	2,11 2,46	5,00 4,98
$0,50Na_2O.U_2O_5$	$Na_2U_2O_7+ 2UO_2$	17o 48	550 700	73,2 75,6	2,55 2,66	4,98 4,97
$0,33Na_2O.U_2O_5$	$Na_2U_3O_{10}+3UO_2$	72 54	880 850	72,4 75,8	2,62 2,74	4,96 4,96
$0,15_4Na_2O.U_2O_5$	$2Na_2U_3O_{10}+7UO_3$ + $13UO_2$	48	800	85,4 84,9	3,o9 3,o7	4,97 4,98

Fortsetzung von Tabelle 28:

Berechnete Zusammensetzung des Reaktionsproduktes	Ausgangsstoffe	Reaktionszeit (Std)	Reaktionstemp. (°C)	Einwaage (mg)	Verbrauch an ml n/10 Ce^{4+} sulfat-Lösung	Oxydationsstufe
$0,60K_2O.U_2O_5$	$K_2UO_4 + 5UO_2 + 2K_2U_2O_7$	40	800			
		170	820	63,3	2,10	4,98
				63,0	2,06	5,00
$0,57K_2O.U_2O_5$	$K_2UO_4 + 7UO_2 + 3K_2U_2O_7$	40	800			
		170	820	63,2	2,10	5,00
				67,6	2,17	5,02
$0,50K_2O.U_2O_5$	$K_2U_2O_7 + 2UO_2$	20	600			
		96	700			
		120	800			
$0,33K_2O.U_2O_5$	$K_2U_3O_{10} + 3UO_2$	72	880	79,8	2,68	5,02
		54	850	74,4	2,49	5,02
				72,6	2,43	5,02
$0,22_2K_2O.U_2O_5$	$2K_2U_3O_{10} + 3UO_3 + 9UO_2$	96	760			
$MgO.U_2O_5$	$MgUO_4 + UO_2$	90	450			
		30	800	65,3	2,26	4,97
				64,6	2,23	4,97
$MgO.1,5U_2O_5$	$MgUO_4 + 3UO_2 + "MgU_2O_7"$	20	400			
		66	800	75,6	2,69	4,96
				66,2	2,37	4,94
$MgO.U_2O_5$	$"MgU_2O_7" + UO_2$	20	400			
		56	800			
$MgO.2,5U_2O_5$	$2"MgU_2O_7" + UO_3 + 5UO_2$	20	400			
		48	800	75,2	2,68	5,00
				87,4	3,11	4,95
$MgO.3U_2O_5$	$"MgU_2O_7" + UO_3 + 3UO_2$	20	400			
		48	800	77,4	2,86	4,95
				84,7	3,05	4,98
$2MgO.U_2O_5$	$2MgO.UO_3 + UO_2$	42	800	62,5	1,97	4,98
				75,8	2,40	4,99
$3MgO.U_2O_5$	$3MgO.UO_3 + UO_2$	42	800	73,4	2,19	4,99
$2CaO.U_2O_5$	$2CaO.UO_3 + UO_2$	66	450			
		24	800			

Fortsetzung von Tabelle 28:

Berechnete Zusammensetzung des Reaktionsproduktes	Ausgangsstoffe	Reaktionszeit (Std)	temp. (°C)	Einwaage (mg)	Verbrauch an ml n/10 Ce^{4+} sulfat-Lösung	Oxydationsstufe
$CaO.U_2O_5$	$CaUO_4 + UO_2$	24	360			
		72	530			
		24	800			
		96	800	63,2	2,07	5,00
$2SrO.U_2O_5$	$Sr_2UO_5 + UO_2$	42	450			
		54	800	62,5	1,50	5,08
$SrO.U_2O_5$	$SrUO_4 + UO_2$	24	360			
		72	530			
		24	800			
		96	800	65,6	2,05	4,97
				64,8	1,98	4,99
$BaO.U_2O_5$	$BaUO_4 + UO_2$	48	800			
		48	1000			
$ZnO.U_2O_5$	$ZnUO_4 + UO_2$	1) 72	460	71,0	2,32	4,96
				84,2	2,77	4,95
		2) 48	400	59,4	1,84	5,12
		3) 21	300	74,9	2,49	4,94
$CdO.U_2O_5$	$CdUO_4 + UO_2$	100	450			
		20	800	63,2	1,86	4,99
$2CdO.U_2O_5$	$2CdO.UO_3 + UO_2$	100	450			
		60	800			
		120	800	87,6	2,08	5,03
				99,7	2,35	5,04
$3CdO.U_2O_5$	$3CdO.UO_3 + UO_2$	24	450			
		48	520			
		21	800	61,5	1,29	5,02
				60,5	1,31	4,98
$CdO.1,5U_2O_5$	$CdU_2O_7 + 3UO_2$	20	400			
	$+ CdUO_4$	66	800	113,2	3,54	4,99
				67,8	2,13	4,99
$CdO.2U_2O_5$	$CdU_2O_7 + 2UO_2$	20	400			
		56	800	64,0	2,09	4,99
				67,7	2,22	4,98
$CdO.2,5U_2O_5$	$2CdU_2O_7 + UO_3$	20	400			
	$+ 5UO_2$	56	800	65,3	2,20	4,98
				65,0	2,20	4,98

Fortsetzung von Tabelle 28:

Berechnete Zusammensetzung des Reaktionsproduktes	Ausgangsstoffe		Reaktionszeit (Std)	temp. (°C)	Einwaage (mg)	Verbrauch an ml n/10 Ce^{4+} sulfat-Lösung	Oxydationsstufe
$HgO.U_2O_5$	$HgUO_4 + UO_2$	1)	70	800			
		2)	48	400			
		3)	20	300	69,4	1,68	5,06
$PbO.U_2O_5$	$PbUO_4 + UO_2$	1)	90	450			
			26	800	88,5	2,24	5,01
					66,6	1,68	5,01
		2)	100	800			
			66	950	73,5	1,89	4,99
					86,8	2,14	5,03
$1,25PbO.U_2O_5$	$PbUO_4 + UO_2$ + o,25PbO		19	800	76,6	1,80	5,02
$1,4PbO.U_2O_5$	$PbUO_4 + UO_2$ + o,4PbO		21	800	61,4	1,49	4,95
					85,1	2,03	4,97
$1,5PbO.U_2O_5$	$PbUO_4 + UO_2$ + o,5PbO		20	800	73,8	1,59	5,04
					81,9	1,80	5,02
$1,75PbO.U_2O_5$	$PbUO_4 + UO_2$ + 0,75PbO		23	800	83,8	1,77	5,00
					87,6	1,79	5,03
$2PbO.U_2O_5$	$PbUO_4 + UO_2$ + PbO		19	800	61,8	1,14	5,05
					62,4	1,16	5,03
$2,25PbO.U_2O_5$	$PbUO_4 + UO_2$ + 1,25PbO		19	800	71,2	1,31	5,02
					82,3	1,50	5,03
$2,5PbO.U_2O_5$	$PbUO_4 + UO_2$ + 1,5PbO		24	800	148,2	2,52	5,05
					135,6	2,41	5,00
$3PbO.U_2O_5$	$PbUO_4 + UO_2$ + 2PbO		20	800	64,0	0,97	5,07
					82,0	1,20	5,10
$4PbO.U_2O_5$	$PbUO_4 + UO_2$ + 3PbO		70	500			
			20	800	64,8	0,94	4,95
					69,3	0,79	5,16

Tabelle 29

Analysendaten einiger ternärer Uran(v)oxide .

Zusammensetzung	Einwaage (mg)	Auswaage (mg)	berechnet	gefunden
$0{,}5Li_2O.U_2O_5$	113,4	275,2 $UO_2(Ox)_2.OxH$	83,38% U	82,13 % U
	95,2	231,0 $UO_2(Ox)_2.OxH$		82,11 % U
$0{,}42_8Li_2O.U_2O_5$	68,4	167,2 $UO_2(Ox)_2.OxH$	83,68 % U	82,76 % U
	75,2	184,6 $UO_2(Ox)_2.OxH$		83,12 % U
$0{,}2Li_2O.U_2O_5$	81,1	201,2 $UO_2(Ox)_2.OxH$	84,70% U	83,97 % U
	75,0	187,7 $UO_2(Ox)_2.OxH$		84,69 % U
$MgO.U_2O_5$ (therm.Abbau)	76,0	179,0 $UO_2(Ox)_2.OxH$	79,83% U	79,72 % U
		40,6 $Mg(Ox)_2$	4,08% Mg	4,16 % Mg
$MgO.U_2O_5$ (Symproportionierung)	211,8	497,9 $UO_2(Ox)_2.OxH$	79,83% U	79,56 % U
	177,7	417,9 $UO_2(Ox)_2.OxH$		79,59 % U
	211,8	102,8 $Mg(Ox)_2$	4,08% Mg	4,03 % Mg
$CdO.U_2O_5$	158,2	329,8 $UO_2(Ox)_2.OxH$	69,56% U	70,53 % U
	153,6	312,5 $UO_2(Ox)_2.OxH$		68,84 % U
	158,2	87,9 $Cd(Ox)_2$	16,42% Cd	15,57 % Cd
	153,6	86,8 $Cd(Ox)_2$		15,86 % Cd
$2CdO.U_2O_5$	168,4	296,6 $UO_2(Ox)_2.OxH$	58,57% U	59,60 % U
	174,7	309,6 $UO_2(Ox)_2.OxH$		59,97 % U
	174,7	157,3 $Cd(Ox)_2$	27,65% Cd	25,85 % Cd
$1{,}5PbO.U_2O_5$	151,0	238,2 $UO_2(Ox)_2.OxH$	53,43% U	53,37 % U
	164,2	260,3 $UO_2(Ox)_2.OxH$		53,64 % U
	151,0	74,2 $PbSO_4$	34,88% Pb	33,56 % Pb
	164,2	83,2 $PbSO_4$		34,61 % Pb
$1{,}75PbO.U_2O_5$	148,6	218,8 $UO_2(Ox)_2.OxH$	50,30% U	49,84 % U
	242,2	366,8 $UO_2(Ox)_2.OxH$		51,26 % U

Fortsetzung von Tabelle 29:

Zusammensetzung	Einwaage (mg)	Auswaage (mg)	berechnet	gefunden
$1{,}75PbO.U_2O_5$	146,2	.79,2 $PbSO_4$	38,29% Pb	36,99 % Pb
	242,2	131,9 $PbSO_4$		37,18 % Pb
$2PbO.U_2O_5$	160,4	226,0 $UO_2(Ox)_2.OxH$	47,49% U	47,67 % U
	145,6	202,2 $UO_2(Ox)_2.OxH$		47,02 % U
	160,4	95,6 $PbSO_4$	41,33% Pb	40,72 % Pb
	145,6	86,5 $PbSO_4$		40,57 % Pb
$2{,}25PbO.U_2O_5$	136,4	179,6 $UO_2(Ox)_2.OxH$	45,00% U	44,56 % U
	137,8	184,6 $UO_2(Ox)_2.OxH$		45,37 % U
	136,4	85,6 $PbSO_4$	44,04% Pb	42,89 % Pb
	137,8	86,0 $PbSO_4$		42,63 % Pb
$2{,}5PbO.U_2O_5$	130,3	164,2 $UO_2(Ox)_2.OxH$	42,74% U	42,67 % U
	216,6	273,9 $UO_2(Ox)_2.OxH$		43,40 % U
	152,7	99,8 $PbSO_4$	46,50% Pb	44,73 % Pb
	216,6	142,8 $PbSO_4$		45,06 % Pb

4. Dichtebestimmungen

Zur Dichtebestimmung wurde ein ca 3 ml fassendes Pyknometer verwendet. n-Oktan diente als Benetzungsflüssigkeit und ein auf 22°C eingestellter Thermostat gewährleistete Temperaturkonstanz. Das Pyknometervolumen, V_{pyk}, als Funktion des Flüssigkeitsstandes im Pyknometer, wurde durch vorherige Eichung mit destilliertem Wasser ermittelt. Vor den Messungen wurde ausserdem die Dichte des Oktans, d_{Oktan}, im gleichen Pyknometer bestimmt. Zur Bestimmung der Dichte:

$$d_{subst.} = \frac{m_{subst.}}{V_{subst.}}$$

wobei $m_{subst.}$ durch die Einwaage gegeben und das Substanzvolumen aus der Differenz von Pyknometervolumen und Volumen des Oktans, $V_{subst.} = V_{pyk} - V_{Oktan}$, zu errechnen ist, sind somit alle Bestimmungsgrössen gegeben.

In der folgenden Tabelle 30 sind die ermittelten Dichtewerte den Röntgendichten gegenübergestellt. Die Röntgendichte wurde nach:

$$d_{Rö} = \frac{n \cdot MG}{V \cdot N_L} \quad (g/cm^3)$$

berechnet, mit n = Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
MG = Molekulargewicht
V = Volumen der Elementarzelle ($Å^3$)
N_L = Loschmidtsche Zahl

Tabelle 30

Substanz	Pyknometerdichte(g/cm^3)	Röntgendichte(g/cm^3)
$LiUO_3$	$7,45 \pm 0,01$	$7,67_4$
$0,5Li_2O.U_2O_5$	$8,44_5 \pm 0,03$	$8,49_4$ (berechnet für $0,45Li_2O.U_2O_5$)
$MgO.U_2O_5$	$8,87_5 \pm 0,06$	$8,99_3$
$CdO.U_2O_5$	$9,65_5 \pm 0,03$	$9,85_8$
$1,5PbO.U_2O_5$	$9,67 \pm 0,03$	$9,72_5$
$1,75PbO.U_2O_5$	$9,48 \pm 0,08$	$9,62_6$
$2PbO.U_2O_5$	$9,43_5 \pm 0,05$	$9,50_6$
$2,25PbO.U_2O_5$	$9,92 \pm 0,08$	$9,95_5$
$2,5PbO.U_2O_5$	$10,21 \pm 0,05$	$10,53_6$
$CdO.Nb_2O_5$	$6,15 \pm 0,04$	$6,29_9$
$CdO.Ta_2O_5$	$8,75 \pm 0,06$	$9,11_0$

B. Magnetische Messungen

1. Messmethode und Duchführung der Messungen

Die Suszeptibilitätsmessungen wurden nach der Zylindermethode von G o u y durchgeführt. Zur Messung gelangten ausschließlich fein pulverisierte Substanzen, die im Vakuum in Glasröhrchen (Innendurchmesser 2 - 3 mm) eingefüllt und abgeschmolzen wurden. Die Einwaage war dabei so bemessen, dass die Substanzhöhe im Röhrchen 11 - 16 cm betrug.

Die gefüllten Substanzröhrchen wurden an einem Glasfaden so an die Waagschale einer Mikrowaage gehängt, dass das Ende des Röhrchens sich in der Mitte zwischen den beiden Polschuhen des Magneten befand. Die Messanordnung ist von E. M ü l l e r [73] ausführlich beschrieben worden.

Zur Messung unterhalb der Zimmertemperatur wurden als Kühlmittel flüssiger Stickstoff (78°K) oder flüssige Luft (84°K) und Aceton-Kohlensäure- Mischung (195°K) verwendet. Die höheren Temperaturen (373, 423 und 473°K) wurden mit Hilfe einer bifilaren Heizwicklung aus Platin auf einem Kupferrohr erreicht, ein Thermoregler sorgte dabei für Temperaturkonstanz.

Zur Bestimmung der Röhrchenkorrektur wurde das leere, evakuierte Röhrchen ebenfalls bei allen Temperaturen gemessen.

Sämtliche Messungen wurden bei verschiedenen Feldstärken (1000 - 12000 Oe) durchgeführt, um eine eventuelle Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilität durch Extrapolation ausschalten zu können, und 2 - 3 mal wiederholt. Nach jeder Messung wurde der Nullpunkt der Waage kontrolliert.

2. Auswertung der Messergebnisse

Die Grammsuszeptibilitäten der Proben wurden aus den gemittelten und für die Röhrchenkorrektur korrigierten Gewichtsänderungen nach:

$$X_g = \frac{2 \cdot l \cdot m}{m \cdot H'^2_{max}}$$

bestimmt, mit l(cm) = Höhe der Substanz im Röhrchen
m(mg) = Gewichtsänderung im Magnetfeld
m(g) = Gewicht der Substanz
$H'^2_{max} = H^2_{max}/0{,}981 \quad (Oe^2)$ [74]

Trat eine Feldstärkenabhängigkeit auf, so wurden die gefundenen Grammsuszeptibilitäten gegen $1/H_{max}$ aufgetragen und auf $1/H = 0$ extrapoliert.

Literaturverzeichnis

1) J.J.Katz u. G.T.Seaborg, The Chemistry of the Actinide Elements, London, Methuen und Co., LTD,1957
2) C.K. Jørgensen, Energy Levels of Complex and Gaseous Ions, Jul. Gjellerups Forlag, København, 1957
3) J.G. Conway, J.Chem.Phys. 31, 1oo2 (1959)
4) R.A.Satten u.D.Young, J.Chem.Phys. 33, 114o (196o)
5) S.Freed u. J.C.Hindman, J.Am.Chem.Soc. 76, 4863 (1954)
6) D.Brown, A.J.Smith u. R.G.Wilkins, J.Chem.Soc. 1959, 1463
7) J.C.Eisenstein u. M.H.L.Pryce, Proc.Roy.Soc. A255,181 (196o)
8) S.P.Glynn u. J.K.Smith, J.Mol.Spektrosk. 6, 188 (1961)
9) C.A.Hutchinson,Jr. u. B.Weinstock, J.Chem.Phys. 32, 56 (196o)
1o) L.B.Asprey u. B.B.Cunningham, Progress in Inorganic Chemistry Vol. II, 266 (196o)
11) W.Rüdorff u. H.Leutner, Z.anorg.u.allg.Chem. 292, 193 (1957)
12) W.Rüdorff u. W.Menzer, Z.anorg.u.allg.Chem. 292, 197 (1957)
13) H.Leutner, Dissertation, Tübingen 1959
14) W.Rüdorff u. H.Leutner, Liebigs Ann.Chem. 632, 1 (196o)
15) K.A.Kraus, F.Nelson u. G.L.Johnson, J.Am.Chem.Soc. 71, 251o (1949)
16) K.A.Kraus,u. F.Nelson, J.Am.Chem.Soc. 74, 1683 (1952)
17) R.E.Rundel, N.C.Baenzinger, A.S.Wilson u. R.A.McDonald, J.Am.Chem.Soc. 7o, 99 (1948)
18) H.R.Hoekstra u. J.J.Katz, J.Am.Chem.Soc. 74, 1683 (1952)
19) F.Pfitzer, Dissertation, Tübingen 1954
2o) H.R.Hoekstra u. S.Siegel, Proc.Intern.Conf.Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1955, 7, 394 (1956)
21) J.S.Anderson u. K.D.B.Johnson, J.Chem.Soc. 1953, 1731
22) W.Rüdorff u. F.Pfitzer, Z.Naturf. 9 b, 568 (1956)
23) E.A.Ippolitowa, V.P.Simanowa, L.M.Kowba, G.P. Polunika u. J.A.Beresnikowa, Radiochimia, 1, 66o (1959)

24) R.Scholder u. R.Brixner, Z.Naturf. 1o b, 178 (1955)
25) R.Scholder, Angew.Chem. 72, 12o (196o)
26) W.H.Zachariasen, Skr.Norske Vid.Akad., Oslo, Mat.Naturw. No.4 (1928)
27) H.C.Schweinler, Phys.Rev. 87, 5 (1952)
28) P.Bailey, Thesis, Bristol 1952
29) H.D.Megaw, Acta Cryst. 7, 187 (1954)
3o) F.Grønvold, J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 357 (1955)
31) E.Zintl u. U.Croatto, Z.anorg.u.allg.Chem. 242, 79 (1939)
32) A.F.Andresen, Acta Cryst. 11, 612 (1958)
33) S.Siegel, Acta Cryst. 8, 616 (1955)
34) H.R.Hoekstra, S.Siegel, L.H.Fuchs u. J.J.Katz, J.Phys.Chem. 59, 139 (1955)
35) H.R.Hoekstra u. S.Siegel, J.Inorg.Nucl.Chem. 18, 154 (1961)
36) A.Bystrom, B.Hők u. B.Mason, Ark.Kem.Mineral.Geol. 15 B, No.4 (1941)
37) K.Brandt, Ark.Kem.Mineral.Geol. 17 A, No. 15 (1943)
38) G.Brauer, Handbuch der präp.anorg.Chemie 991 (1954)
39) V.M.Goldschmidt, Skr.Norske Vid.Akad., Oslo, Mat.Naturw. No. 2 (1926)
4o) H.D.Megaw, Proc.Phys.Soc. 58, 133 (1946)
41) R.D.Burbank u. H.T.Evans, J.Chem.Phys. 16, 634 (1948)
42) J.G.Dickson, L.Katz u. R.Ward, J.Am.Chem.Soc. 83, 3o26 (1961)
43) L.H.Ahrens, Geochim.Cosmochim.Acta, 2, 155 (1952)
44) P.Vousden, Acta Cryst. 4, 373 (1951)
45) A.Reisman, F.Holzberg, M.Berkenbilt u. M.Berry, J.Am.Chem.Soc. 78, 4514 (1956)
46) P.Vousden, Acta Cryst. 4, 545 (1951)
47) H.D.Megaw u. M.Wells, Acta Cryst. 11, 858 (1958)
48) H.F.Kay u. J.L.Miles, Acta Cryst. 1o, 213 (1957)
49) H.D.Megaw, Acta Cryst. 5, 739 (1953)
5o) G.A.Smolenskii u. N.V.Kozlevnikova, Dokl.Akad.USSR 76, 519 (1951)

51) W.R.Cook, Jr. u. H.Jaffe, Phys.Rev. 89, 1297 (1953)
52) Z.f.Krist. II, 58 (1928 - 32) (Strukturbericht)
53) Z.f.Krist. VII, 24 (1939) (Strukturbericht)
54) F.Jona, G.Shirane u. R.Pepinsky, Phys.Rev. 98, 903 (1955)
55) M.H.Francombe, Acta Cryst. 9, 683 (1956)
56) F.Galasso, L.Katz u. F.Ward, J.Am.Chem.Soc. 81, 5898 (1959)
57) M.H.Francombe, Acta Cryst. 13, 131 (1960)
58) M.Gasperin, Acta Cryst. 12, 422 (1958)
59) A.Byström, Ark.Kem.Mineral.Geol. 18 A, No.21 (1944)
60) M.H. Francombe, Acta Cryst. 11, 696 (1958)
61) E.C.Subarro, G.Shirane u. F.Jona, Acta Cryst. 13, 226 (1959)
62) P.W.Selwood, Magnetochemistry, 2nd Ed., New York, London,1956
63) W.Klemm u. W.Tilk, Z.anorg.u.allg.Chem. 240, 355 (1939)
64) J.K.Dawson u. M.W.Lister, J.Chem.Soc. 1950, 2181
65) W.Trzebiatowski u. P.W.Selwood, J.Am.Chem.Soc. 72, 4505(1950)
66) J.H.van Vleck, The Theory of Electric and Mangetic Siszeptibilities, Oxford, University Press, 1932
67) B.N.Figgis u.J.Lewis, The Magnetochemistry of Complex Compounds. Modern Coordination Chemistry, New York 1960
68) D.M.Gruen u. C.A.Hutchinson, J.Chem.Phys. 22, 386 (1953)
69) B.Weinstock u. J.G.Malm, J.Chem.Phys. 27, 594 (1957)
70) W.H.Zachariasen, Acta Cryst. 1, 265 (1948)
71) H.Haraldsen u. R.Bakken, Naturw. 28, 127 (1940)
72) R.Berg, Die analytische Verwendung von O-Oxychinolin (Oxin) und seiner Derivate 1938
73) E.Müller, Houben-Weyl 3/2, 938 (1955)
74) W.Sprissler, Zulassungsarbeit, Tübingen 1957

Lebenslauf

Am 18. November 1934 wurde ich als Tochter des Kaufmanns Otto Sack und seiner Frau Elisabeth Sack geb. Steche in Leipzig geboren. Von 1941 bis 1945 besuchte ich die Volksschule und von 1945 bis 1950 die Max-Klinger-Oberschule in Leipzig.

Ende 1950 mußten wir die sowjetische Besatzungszone über Berlin verlassen. Ab 1951 besuchte ich die Wildermuth-Oberschule in Tübingen, wo ich 1953 das Abitur machte.

Ich studierte anschliessend Chemie an der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen und absolvierte Ende 1955 die Diplom-Vorprüfung, im Juli 1957 die Hauptprüfung.

Im August 1957 heiratete ich den Gerichtsreferendar Hans Günther Kemmler.

Meine Ausbildung setzte ich fort mit Diplom- und Doktorarbeit auf dem Gebiet der anorganischen Chemie als Schülerin von Herrn Professor Dr. W. Rüdorff. Ihm und den Herren Professoren W.v.Engelhardt, H. Hellmann, A.Knappwost, G. Kortüm, W.Kossel, G. Möllenstedt, E. Müller, K. Spangenberg und G. Wittig verdanke ich meine akademische Ausbildung.